X
628

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

Том 126

МАЙ — ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

https://archive.org/details/rossiiskaya-akademiya-nauk-doklady_1959_126_1

1 мая

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **Б. А. Казанский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 126, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

И. А. Бахтин. О нелинейных уравнениях с вогнутыми и равномерно вогнутыми операторами 9
Любомир Илиев. Критерий аналитической непродолжимости степенных рядов 13
М. А. Красносельский и **А. И. Перов.** О существовании решений у некоторых нелинейных операторных уравнений 15
А. В. Лотоцкий. Выражения $\zeta(2)$, $\zeta(3)$,... рядами через коэффициенты интерполяционных полиномов 19
О. В. Сарманов и **А. Б. Вистелиус.** О корреляции между процентными величинами 22
А. Н. Тихонов и **А. А. Самарский.** Асимптотическое разложение интегралов с медленно убывающим ядром 26
А. Х. Турецкий. О классах насыщения в пространстве C 30
В. Б. Уваров. О связи полиномов, ортогональных с различными весами . . 33
Хоанг Туй (Hoàng Tụy). К структуре измеримых функций 37

МЕХАНИКА

Г. В. Ужик. Составные балки (стержни) как средство повышения несущей способности и предотвращения хрупкого разрушения в местах концентрации напряжений 41

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. С. Аржаных. Об одном алгорифме квантовой механики 45
Н. Н. Говорун. Интегральные уравнения для антенны — тела вращения с импедансной поверхностью 49

ФИЗИКА

Н. Н. Боголюбов и **С. В. Тябликов.** Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике 53
Н. И. Калитеевский и **М. П. Чайка.** Спектроскопическое определение спина ядра Lu^{176} 57

Стр.

ГЕОФИЗИКА

Л. С. Гандин и **Р. Э. Соловейчик.** Влияние горизонтального перемешивания в направлении ветра на испарение с ограниченных водоемов 59
Р. В. Озмидов. Исследование среднемасштабного горизонтального турбулентного обмена в океане при помощи радиолокационных наблюдений над плавающими буями 63
А. И. Фельзенбаум. Средний многолетний дрейф льдов в Центральном Арктическом бассейне 66

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Д. Кузнецов и **А. И. Лоскутов.** Влияние предварительной деформации на пластичность алюминия 70
Л. С. Палатник и **Ю. Ф. Комник.** О кинетике конденсации металлов в вакууме 74
А. М. Самарин и **Д. Я. Свет.** О лучеиспускательной способности металлов в жидкой фазе 78

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. Г. Берг и **И. Н. Аверко-Антонович.** О природе светимости мрамора . . 81

ХИМИЯ

А. А. Берлин, Г. Л. Попова и **Е. Ф. Исаева.** Исследование полимеризации и свойств смешанных полиэфиров акрилового ряда 83
Я. Л. Гольдфарб, М. М. Полонская, Б. П. Фабричный и **И. Ф. Шалавина.** Восстановительное ацетилирование нитросоединений ряда тиофена в присутствии скелетного никеля 86
А. И. Камнева, М. Я. Фиошин, А. И. Ефименкова, Ю. Б. Васильев и **Л. А. Музыченко.** Изучение процесса электрохимической конденсации моно-2-этилгексилового эфира адипиновой кислоты 90
А. В. Новоселова, Ю. В. Орлова, Ю. П. Симанов и **Л. М. Ковба.** О новом ряде полиморфных превращений Na_2BeF_4 93
А. М. Понизовский и **Н. М. Владимирова.** Растворимость системы Na, Mg||Cl, HCO_3—H_2O 97
А. А. Пономарев и **И. А. Маркушина.** Синтез производных 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3 при электролитическом алкоксилировании γ-фурилалканолов 99
Н. И. Шуйкин и **Н. Г. Бекаури.** Каталитическая полициклизация высших алканов 103
В. М. Фролов, О. В. Крылов и **С. З. Рогинский.** Каталитическое дегидрирование этанола на германии 107

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. Плесков. Инжекция и экстракция неосновных носителей тока на поверхности германиевого электрода в результате электрохимических процессов 111
А. Н. Фрумкин и **Л. Н. Некрасов.** О кольцевом дисковом электроде 115
Ю. Л. Халдна, А. И. Тальвик и **В. А. Пальм.** Зависимость скорости кислотно-каталитической реакции от основности реагента в случае «общего кислотного катализа» 119
Б. Л. Цетлин, В. А. Сергеев, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, П. Я. Глазунов и **Л. Д. Бубис.** Эффект последействия при облучении метилметакрилата в присутствии кислорода 123
Б. В. Эршлер, М. А. Нежевенко и **Г. Г. Мясищева.** Механизм радиационного распада перекиси водорода 126

ГЕОЛОГИЯ

Г. С. Ганешин и **И. А. Шилкина.** Ископаемая древесина Cupressinoxylon cupressoides Kräusel в осадках суйфунской свиты (Южное Приморье) . . . 131
С. К. Горелов. Некоторые закономерности новейшей тектоники локальных структур Поволжья и Северного Кавказа 134
И. Д. Гофштейн. О размахе новейших тектонических движений в Приднестровье 138
В. И. Смирнов и **Т. Я. Гончарова.** О рудных гальках в породах кровли Урупского медно-колчеданного месторождения на Северном Кавказе 142
И. Е. Старик, М. Г. Равич, А. Я. Крылов и **Ю. И. Силин.** Об абсолютном возрасте пород Восточно-Антарктической платформы 144
Л. П. Хрянина. Траппы дифференцированных интрузий на р. Бахте и в низовьях Подкаменной Тунгуски (западная часть Сибирской платформы) 147

МИНЕРАЛОГИЯ

Стр.

Х. С. Мамедов, Р. Ф. Клевцова и **Н. В. Белов.** О кристаллической структуре гидрата трехкальциевого силиката 151
Л. В. Фирсов. О находке сейригита на Северо-Востоке СССР 155

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. М. Гапеева. Уссурит—особая разновидность щелочных базальтоидных пород 157

ГЕОХИМИЯ

Х. И. Амирханов, Е. Н. Бартницкий, С. Б. Брандт и **Г. В. Войткевич.** О миграции аргона и гелия в некоторых породах и минералах 160
И. И. Волков. О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря 163
В. В. Ковальский и **С. В. Летунова.** Значение иловой микрофлоры в миграции кобальта и приспособление микроорганизмов к среде в биогеохимических провинциях с различным содержанием кобальта 167

ОКЕАНОЛОГИЯ

Т. В. Сечкина. Диатомовые в длинной колонке донных отложений из Японского моря 171

ЦИТОЛОГИЯ

Я. Е. Хесин, О. Ф. Сарычева и **Ю. Н. Мастюкова.** Изменение объемов ядер культуры Нер-2 под влиянием вируса оспенной вакцины 175

ГЕНЕТИКА

Н. П. Дубинин, Б. Н. Сидоров и **Н. Н. Соколов.** Генетический эффект последействия видимого света 179
Н. В. Мацкевич. Экспериментальная полиплоидия у Populus tremula L. . . 183

БИОФИЗИКА

Н. И. Нуждин и **Г. В. Нижник.** Влияние гамма-лучей Co^{60} на ранние стадии эмбриогенеза кроликов 187
Н. И. Шапиро, Е. М. Бочарова и **Н. В. Белицина.** О кислородном эффекте, наблюдаемом при лучевом повреждении растительных и животных клеток 191

БИОХИМИЯ

Е. В. Будницкая и **И. Г. Борисова.** Ферментативное окисление липидов растений при действии ионизирующей радиации 195
Н. С. Гельман, И. Г. Жукова и **А. И. Опарин.** Влияние дезоксирибонуклеазы на окисление яблочной кислоты лизатами бактерий Micrococcus lysodeikticus 198
С. К. Карапетян и **Н. Г. Микаелян.** Аминокислотный состав яичных белков при различных условиях содержания птиц 200

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. А. Мирославов. К вопросу о физиологической роли неголовчатых трихом чашелистиков цветка Melampyrum nemorosum L. 203

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. Г. Карманов. Приложение автоматики и кибернетики к растениеводству 207

ЗООЛОГИЯ

М. Н. Русанова. О характере биологических различий между беломорскими и баренцевоморскими Balanus balanoides Linnê 210
И. Д. Шапиро. Внекишечное пищеварение у личинок насекомых, живущих в растениях, и его биологическое значение 214

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Е. А. Пожидаев. Влияние введения каменноугольной смолы в яичник крысы на развитие зародышей 217
Л. В. Полежаев. Значение характера повреждения для заживления миокарда у млекопитающих 221

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

I. A. Bakhtin. Non-linear equations with concave and uniformly concave operators . . . 9
Lubomir Iliev. A test for the impossibility of analytic continuation of power series . . . 13
M. A. Krasnosel'skii and **A. I. Perov.** On the existence of solutions to some nonlinear operator equations . . . 15
A. V. Lototskii. The expression of $\zeta(2)$, $\zeta(3)$,... by series through the coefficients of interpolation polynomials . . . 19
O. V. Sarmanov and **A. B. Vistelius.** Correlation between percentage variables 22
A. N. Tikhonov and **A. A. Samarskii.** Asymptotic expansion of integrals with a slowly decreasing kernel . . . 26
A. Kh. Turetskii. Saturation classes in the C space . . . 30
V. B. Uvarov. Relation between polynomials orthogonal with different weights 33
Hoāng Tụy. The structure of measurable functions . . . 37

MECHANICS

G. V. Uzhik. Compound beams (bars), as a] means of increasing load capacity and preventing brittle fracture in the zones of stress concentration . . . 41

MATHEMATICAL PHYSICS

I. S. Arzhanykh. An algorithm of quantum mechanics . . . 45
N. N. Govorun. Integral equations for an antenna that represents a body of revolution with an impedance surface . . . 49

PHYSICS

N. N. Bogoliubov and **S. V. Tiablikov.** Green's retarded and advanced functions in statistical physics . . . 53
N. I. Kaliteevskii and **M. P. Chaika.** Spectroscopic determination of the Lu^{176} nuclear spin . . . 57

GEOPHYSICS

L. S. Gandin and **R. E. Soloveichik.** The effect of a horizontal mixing in the direction of the wind upon evaporation from a bounded water reservoir . . 59
R. V. Ozmidov. Investigation of the medium-scale horizontal turbulent exchange in the ocean by radar observations of floating buogs . . . 63
A. I. Fel'senbaum. Ice field drift averaged over many years in the Central Arctic basin . . . 66

TECHNICAL PHYSICS

V. D. Kuznetzov and **A. I. Loskutov.** Effect of a preliminary deformation on the plasticity of aluminium . . . 70
L. S. Palatnik and **Iu. F. Komnik.** Condensation kinetics of metals in vacuo 74
A. M. Samarin and **D. Ia. Svet.** The radiation power of metals in the liquid phase 78

CRYSTALLOGRAPHY

L. G. Berg and **I. N. Averko-Antonovich.** On the nature of the luminescence of marble . . . 81

CHEMISTRY

A. A. Berlin, G. L. Popova and **E. F. Isaeva.** An investigation of the polymerization and properties of mixed polyethers of the acryl series . . . 83
J. L. Goldfarb, M. M. Polonskaia, B. P. Fabrichnyi and **I. F. Shalavina.** Reductive acetylation of thiophene series nitrocompounds in the presence of skeleton nickel . . . 86
A. I. Kamneva, M. J. Fioshin, A. I. Efimenkova, Iu. B. Vasiliev and **L. A. Muzychenko.** Inquiry into the process of electrochemical condensation of the mono-2-ethylhexyl ether of adipic acid . . . 90

214

Pages

A. V. Novoselova, Iu. V. Orlova, Iu. P. Simanov and L. M. Kovba. A new series of polymorphous transformations of Na_2BeF_4 93
A. M. Ponizovskii and N. M. Vladimirova. Solubility in the Na, Mg || Cl, HCO_3—H_2O system 97
A. A. Ponomarev and I. A. Markushina. Synthesis of 1,6-dioxaspiro-(4,4)-nonyleno-3 derivatives in the electrolytic alkoxylation of γ-furylalkanols 99
N. I. Shuikin and N. G. Bekauri. Catalytic polycyclization of higher alkanes 103
V. M. Frolov, O. V. Krylov and S. Z. Roginskii. Catalytic dehydrogenation of ethanol on germanium 107

PHYSICAL CHEMISTRY

Iu. V. Pleskov. Injection and extraction of minority carriers at the surface of a germanium electrode as a result of electrochemical processes 111
A. N. Frumkin and L. N. Nekrasov. A rotating disc and ring electrode . . . 115
Iu. L. Khaldnia, A. I. Tal'vik and V. A. Pal'm. The dependence of the rate of an acidic-catalitical reaction on the basicity of the reagent in the case of the general acidic catalysis 119
B. L. Tsetlin, V. A. Sergeev, S. R. Rafikov, V. V. Korshak, P. J. Glazunov and L. D. Bubis. Post-effect in the treatment of methylmetacrylate with ionizing radiations in the presence of oxygen 123
B. V. Ershler, M. A. Nezhevenko and G. G. Miasishcheva. The mechanism of the radiation decomposition of hydrogen peroxide 126

GEOLOGY

G. S. Ganeshin and I. A. Shilkina. Fossil wood of Cupressinoxylon cupressoides Kräuse in deposits of the Suyfun series (South littoral) 131
S. K. Gorelov. Several regularities of the recent tectonics of the local structures of the Volga region and the North Caucasus 134
I. D. Gofshtein. On the amplitude of modern undulatory motions in the Near-Dniester region 138
V. I. Smirnov and T. Ia. Goncharova. On the ore pebbles in the rocks of the Urupsk copper pyrites deposits in the South Caucasus 142
I. E. Starik, M. G. Ravich, A. J. Krylov and Iu. I. Silin. On the absolute age of the rocks of the East-Antarctic platform 144
L. P. Khrianina. Traps of differentiated intrusions on the Bakhta river and the Lower Podkamennaya Tunguska (the Western part of the Siberian platform) 147

MINERALOGY

Kh. S. Mamedov, R. F. Klevtzova and N. V. Belov. On the crystal hydrate structure of three-calcium silicate 151
L. V. Firsov. On a found of seirigit in the North-East of the USSR 155

PETROGRAPHY

G. M. Gapeeva. Ussurite — a peculiar variety of alkaline basaltiform rock . . 157

GEOCHEMISTRY

H. I. Amirkhanov, E. N. Bartnitzkii, S. B. Brandt and G. B. Woitkevich. On the migration of argon and helium in certain rocks and minerals 160
I. I. Volkov. On the free hydrogen sulphide and sulphide iron in the silt deposits of the Black Sea 163
V. V. Koval'sky and S. V. Letunova. On the rôle of silt microflora in cobalt migration and the adaptation of microorganisms to the medium in biogeochemical provinces with different cobalt content 167

OCEANOLOGY

T. V. Sechkina. Diatoms from a long column of bottom deposits of the Sea of Japan 171

CYTOLOGY

J. E. Khesin, O. F. Sarycheva and Iu. N. Mastiukova. Changes in the volume of nuclei of the Hep-2 culture, taking place under the influence of smallpox vaccine 175

214

GENETICS *Pages*

N. P. Dubinin, B. N. Sidorov and **N. N. Sokolov.** The genetic consequence of the aftereffect of visible light 179
N. V. Mazkevich. Experimental polyploidy of Populus tremula L. 183

BIOPHYSICS

N. I. Nuzhdin and **G. V. Nizhnik.** The effect of γ-rays of Co^{60} on early stages of embryogeny in rabbits 187
N. I. Shapiro, E. M. Bocharova and **N. V. Belitzina.** On the «oxygen effect» observed in the case of radiation injuries in vegetable and animal cells . 191

BIOCHEMISTRY

E. V. Budnitzkaya and **I. G. Borisova.** Fermentative oxidation of lipids in plants exposed to ionizing radiation 195
N. S. Gelman, I. G. Zhukova and **A. I. Oparin.** The effect of desoxyribonuclease on the oxidation of malonic acid by the lysates of Micrococcus lysodeikticus 198
S. K. Karapetian and **N. G. Mikaelian.** The amino-acid composition in egg proteins under different conditions of poultry keeping 200

PLANT MORPHOLOGY

E. A. Miroslavov. On the physiological rôle of the repal of the flower of Melampyrum nemorosum L. 203

PLANT PHYSIOLOGY

V. G. Karmanov. The application of automation and cybernetics to plant cultivation 207

ZOOLOGY

M. N. Rusanova. On the nature of biological differences between the White Sea and the Barents Sea Balanus balanoides L. 210
I. D. Shapiro. Extraintestinal digestion in larvae of insects living in plants, and its biological importance 214

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

E. A. Pozhidaev. The effect of tar pitch insertion in the ovary of a rat on the development of its embryos 217
L. V. Polezhaev. The rôle of the nature of the injury for the healing of the myocardium in mammals 221

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В нашей статье «О точных решениях линеаризированной задачи о точечном взрыве с противодавлением» (ДАН, 116, № 2, стр. 189, 1957 г.) в развитой нами теории движения газа при $\gamma \neq 7$ в первое из уравнений системы (3) следует добавить слагаемое $+\frac{\omega}{2} f$. Учет этого слагаемого не изменит вида полученного решения (10), изменятся только численные значения некоторых коэффициентов и величин r_1 и r_2.

В третьем уравнении системы (3) вместо первого слагаемого $(f-\lambda)\frac{\partial g}{\partial \lambda}$ должно быть $(f-\lambda)\frac{\partial h}{\partial \lambda}$.

При $\gamma = 7$ в формуле (11) для α_1 в знаменатель необходимо добавить член $-\frac{8\gamma(5\gamma+1)}{\gamma+1}$.

В. П. Коробейников
Н. С. Мельникова

М-04822 Подписано к печати 28 IV 1959 г. Тираж 5100 экз. Зак. 1533
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7,0 Печ. л. 19,18+5 вклеек Уч.-изд. л. 20,2
2-типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

214

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

И. А. БАХТИН

О НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЯХ С ВОГНУТЫМИ И РАВНОМЕРНО ВОГНУТЫМИ ОПЕРАТОРАМИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 I 1959)

В работах М. А. Красносельского, Л. А. Ладыженского и автора ([3-7]) развита теория нелинейных уравнений с вогнутыми операторами, действующими в вещественных пространствах Банаха с одним или двумя конусами. В этих работах, как правило, предполагается, что рассматриваемые операторы вполне непрерывны. Это позволяет, в частности, применять для доказательства теорем существования топологические методы.

Ниже показывается, что основные результаты работ ([3-7]) распространяются на некоторые классы уравнений с вогнутыми операторами, не являющимися вполне непрерывными. Предположения о полной непрерывности заменяются специальными предположениями алгебраического характера. Это позволяет вместо топологических приемов при доказательстве теорем существования использовать алгебраические соображения (на этом пути получаются новые доказательства ранее известных теорем о вогнутых вполне непрерывных операторах).

Ниже используется обычная терминология, применяемая в теории М. Г. Крейна ([1]) пространств с конусом. Определения, относящиеся к нелинейным операторам, см. в ([4-6]).

1. Пусть E — вещественное банахово пространство с двумя конусами K и K_1 ($K \subset K_1$), полуупорядоченное при помощи «большего» конуса K_1. Пусть оператор A действует в E.

Оператор A называют положительным на K, если $AK \subset K$. Оператор A называют монотонным на K, если из $\varphi_1 \leqslant \varphi_2$ ($\varphi_1, \varphi_2 \in K$) следует $A\varphi_1 \leqslant A\varphi_2$.

Положительный и монотонный на K оператор A назовем равномерно u_0-вогнутым, если: а) для любого $\varphi \in K$ ($\varphi \neq 0$) существуют такие числа $\alpha, \beta > 0$, что $\alpha u_0 \leqslant A\varphi \leqslant \beta u_0$, где u_0 — фиксированный ненулевой элемент из K; б) для любого $\varphi \in K$, удовлетворяющего соотношениям $\mu u_0 \leqslant \varphi \leqslant \nu u_0$ ($\mu, \nu > 0$), при всех t из каждого сегмента $[a, b] \subset (0,1)$ выполняется неравенство $At\varphi \geqslant (1+\eta)\, tA\varphi$, в котором положительное число η зависит только от чисел μ, ν, a и b.

Класс равномерно u_0-вогнутых операторов включен в класс u_0-вогнутых, а следовательно, и $\{K_1, u_0\}$-вогнутых ([5]) операторов, действующих в пространствах с двумя конусами. Класс равномерно u_0-вогнутых операторов достаточно широк; например, оператор $B\varphi = A\varphi + \gamma u_0$, где $\gamma > 0$, равномерно u_0-вогнут, если оператор A вогнут ([6-7]).

Оператор A назовем u_0-непрерывным, если он каждую сходящуюся последовательность преобразует в последовательность, сходящуюся по u_0-норме ([2, 6, 7])

Теорема 1. *Пусть конус K_1 нормален. Пусть оператор A u_0-непрерывен, вполне непрерывен и $\{K_1, u_0\}$-вогнут. Тогда A^2 равномерно u_0-вогнут.*

Отсюда, в частности, вытекает, что оператор A^2 в условиях теоремы 1 u_0-вогнут. Оказывается, что этот факт справедлив при более общих предположениях. Квадрат $\{K_1, u_0\}$-вогнутого (не обязательно вполне непрерывного) оператора является u_0-вогнутым оператором.

Равномерно u_0-вогнутые операторы не обязательно вполне непрерывны. Например, оператор $A\varphi = \varphi + u_0$, где $u(x) \equiv 1$, равномерно u_0-вогнут в пространстве C непрерывных на $[0, 1]$ функций с конусами $K = K_1$ неотрицательных функций.

На уравнения с равномерно u_0-вогнутыми операторами, имеющими по крайней мере один собственный вектор в K, распространяются известные факты теории вогнутых операторов. Приведем некоторые утверждения.

2. В дальнейшем предполагается, что множество элементов, для которых определена u_0-норма, полно по u_0-норме.

Будем говорить, что однопараметрическое семейство $\varphi(\lambda)$ $(\lambda \in (\alpha, \beta))$ собственных векторов оператора образует непрерывную u_0-ветвь бесконечной длины, если $\varphi(\lambda)$ непрерывно по u_0-норме зависит от λ и если для любой пары чисел m, $M > 0$ можно указать такую пару чисел λ_1, $\lambda_2 \in (\alpha, \beta)$, что $\varphi(\lambda_1) - mu_0 \overline{\in} K_1$ и $Mu_0 - \varphi(\lambda_2) \overline{\in} K_1$. Отметим, что это определение отличается от понятия непрерывной ветви в смысле М. А. Красносельского ([4]).

Собственные векторы оператора A называют положительными, если они принадлежат «меньшему» конусу K. Множество соответствующих собственных чисел называют позитивным спектром.

Теорема 2. *Позитивный спектр S равномерно u_0-вогнутого оператора A совпадает с некоторым интервалом (α, β). Каждому $\lambda \in S$ отвечает единственный положительный собственный вектор $\varphi(\lambda) \in K$, причем семейство $\varphi(\lambda)$ образует непрерывную u_0-ветвь бесконечной длины. Функция $\varphi(\lambda)$ монотонна: если $\lambda_1 > \lambda_2$, то $\varphi(\lambda_1) \leqslant \varphi(\lambda_2)$.*

Теорема 3. *Пусть $\varphi^* \in K$ $(\varphi^* \neq \theta)$ — решение уравнения $\varphi = A\varphi$ с равномерно u_0-вогнутым оператором A. Тогда при любом $\varphi \in K$ $(\varphi_0 \neq 0)$ последовательность $\varphi_n = A\varphi_{n-1}$ $(n = 1, 2, \ldots)$ по u_0-норме сходится к φ^*.*

3. До сих пор мы предполагали, что равномерно u_0-вогнутый оператор имеет в K по крайней мере один собственный вектор. Укажем дополнительные условия, которые гарантируют существование такого собственного вектора.

Через B_θ обозначим такой линейный оператор (если он существует), что

$$Ah = A\theta + B_\theta h + \omega(h), \tag{1}$$

где

$$\lim_{\|h\|_{u_0} \to 0} \frac{\|\omega(h)\|_{u_0}}{\|h\|_{u_0}} = 0. \tag{2}$$

Через B_∞ обозначим такой линейный оператор, что

$$\lim_{\|\varphi\|_{u_0} \to \infty} \frac{\|B_\infty \varphi - A\varphi\| u_0}{\|\varphi\|_{u_0}} = 0. \tag{3}$$

Для формулируемых ниже предложений достаточно, чтобы представления и соотношения (1) — (3) имели место лишь для элементов из K (т. е. достаточно рассматривать «дифференцируемость по конусу» в смысле М. А. Красносельского).

В приводимых ниже теоремах 4—6 оператор A предполагается равномерно u_0-вогнутым.

Теорема 4. *Для того чтобы уравнение $\varphi = A\varphi$ имело в конусе K ненулевое решение, необходимо и достаточно, чтобы существовали два таких ненулевых элемента φ, $\psi \in K$, что $\varphi \leqslant A\varphi$, $\psi \geqslant A\psi$.*

Теорема 5. *Если конус K является конусом $K_{u_0, h}$ ([4]), то A имеет в K собственные векторы.*

Теорема 6. *Для существования у оператора A собственных векторов в K достаточно, чтобы выполнялось условие: по крайней мере один из операторов B_0 или B_∞ существует и имеет в K собственный вектор.*

4. В применявшихся ранее ([3-7]) определениях вогнутых операторов фигурирует условие: для любого ненулевого $\varphi \in K$ существуют такие α, $\beta > 0$, что $\alpha u_0 \leqslant A\varphi \leqslant \beta u_0$, где u_0 — фиксированный ненулевой элемент из K. Заменим это условие в определении равномерно u_0-вогнутого оператора двумя более слабыми: а) любому $\varphi \in K$ соответствует такое $\beta > 0$, что $A\varphi \leqslant \beta u_0$; б) для любого $\varphi \in K$, удовлетворяющего неравенству $\varphi \geqslant \gamma u_0$ $(\gamma > 0)$, может быть указано такое $\alpha > 0$, что $\alpha u_0 \leqslant A\varphi$. Полученный при этом более широкий класс операторов будем называть классом (*)-вогнутых операторов.

Для операторов из указанного класса справедливы утверждения теорем 2 — 6, если от всех элементов φ и собственных функций φ, фигурирующих в условиях теорем, дополнительно требовать, чтобы они удовлетворяли условию $\varphi \geqslant \alpha u_0$, где $\alpha = \alpha(\varphi) > 0$. Решения и собственные функции, существование которых доказывается, при этом также удовлетворяют последнему условию.

5. Укажем некоторые новые условия вогнутости операторов в пространстве C_n непрерывных на $[0,1]$ вектор-функций $\varphi = \vec{\varphi}(x) = \{\varphi_1(x), \ldots, \varphi_n(x)\}$ с конусами $K = K_1$ вектор-функций с неотрицательными компонентами. Пусть $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_0(x) \equiv \{1, \ldots, 1\}$.

Рассмотрим вначале оператор

$$A\varphi = \{A_1\varphi, \ldots, A_n\varphi\}, \tag{4}$$

где

$$A_i\varphi(x) = \Phi_i[x;\ \varphi_1(x), \ldots, \varphi_n(x)] \quad (i = 1, \ldots, n). \tag{5}$$

Предположим, что функции $\Phi_i(x; u_1, \ldots, u_n)$ $(0 \leqslant x \leqslant 1;\ 0 \leqslant u_1, \ldots, u_n < \infty)$ непрерывны по совокупности переменных и удовлетворяют условиям:

1) $\Phi_i(x; u_1, \ldots, u_n)$ не убывают по переменным u_j $(j = 1, \ldots, n)$, причем $\Phi_i(x; 0, \ldots, 0) \equiv 0$;

2) для любого набора чисел $u_1, \ldots, u_n > 0$ и при каждом $t \in (0,1)$ выполняется неравенство

$$\min_{0 \leqslant x \leqslant 1} \left\{ \frac{\Phi_i(x; tu_1, \ldots tu_n)}{t\sqrt{u_1^2 + \ldots + u_n^2}} - \frac{\Phi_i(x; u_1, \ldots, u_n)}{\sqrt{u_1^2 + \ldots + u_n^2}} \right\} > 0.$$

При этих предположениях оператор A будет (*)-вогнут. Отсюда, в частности, вытекает, что для оператора (4) — (5) справедливы все утверждения теоремы 2, если матрица

$$\left(\frac{\partial}{\partial u_j} \Phi_i(x, 0, \ldots, 0) \right)_{i,j=1}^{n}$$

имеет собственный вектор с положительными компонентами.

В качестве второго примера рассмотрим оператор (4), где

$$A_i\varphi(x) = \int_0^1 K_i[x, s;\ \varphi_1(s), \ldots, \varphi_n(s)]\, ds \quad (i = 1, \ldots, n). \tag{6}$$

Предположим, что функции $K_i(x, s; u_1, \ldots, u_n)$ $(0 \leqslant x, s \leqslant 1;\ 0 \leqslant u_1, \ldots, u_n < \infty)$ непрерывны по совокупности переменных и удовлетворяют условиям:

1) $K_i(x, s; u_1, \ldots, u_n)$ не убывают по переменным u_j $(j = 1, \ldots, n)$, причем $K_i(x, s; 0, \ldots, 0) \equiv 0$;

2) для любого набора чисел $u_1, \ldots, u_n > 0$ и при каждом $t \in (0,1)$ справедливо неравенство

$$\min_{0 \leqslant x, s \leqslant 1} \left\{ \frac{K_i(x, s; tu_1, \ldots, tu_n)}{t\sqrt{u_1^2 + \ldots + u_n^2}} - \frac{K_i(x, s; u_1, \ldots, u_n)}{\sqrt{u_1^2 + \ldots + u_n^2}} \right\} > 0.$$

Тогда оператор (4) — (6) (*)-вогнут. Значит, для него справедливы утверждения теоремы 2, если, например, система линейных интегральных уравнений

$$\varphi_i(x) = \lambda \int_0^1 \sum_{j=1}^{n} K'_{iu_j}(x, s;\ 0, \ldots, 0)\, \varphi_j(s)\, ds \quad (i = 1, \ldots, n)$$

имеет собственную вектор-функцию с положительными компонентами.

В заключение автор выражает благодарность своему учителю М. А. Красносельскому за внимание и советы.

Воронежский государственный
педагогический институт

Поступило
13 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Г. Крейн, М. А. Рутман, Усп. матем. наук, **3**, 1 (23) (1948). [2] Л. В. Канторович, Б. З. Вулих, А. Г. Пинскер, Функциональный анализ в полуупорядоченных пространствах, 1950. [3] М. А. Красносельский, Л. А. Ладыженский, Тр. Моск. матем. общ., **3** (1954). [4] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. [5] И. А. Бахтин, ДАН, **117**, № 1 (1957). [6] И. А. Бахтин, М. А. Красносельский, ДАН, **123**, № 1 (1958). [7] И. А. Бахтин, О положительных решениях нелинейных уравнений с вогнутыми операторами, Диссертация, Воронежск. гос. унив., 1958.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

Любомир ИЛИЕВ

КРИТЕРИЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ НЕПРОДОЛЖИМОСТИ СТЕПЕННЫХ РЯДОВ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 22 I 1959)

1. Пусть ряд

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \tag{1}$$

удовлетворяет условию

$$\overline{\lim_{n\to\infty}} \sqrt[n]{|a_n|} = 1. \tag{2}$$

Теорема. *Если существуют две возрастающие бесконечные последовательности индексов* $m_\nu < n_\nu$, $\nu = 1, 2, \ldots$, *и некоторое число* θ, $0 < \theta < 1$, *такие, что выполнены условия*

$$\lim_{\nu\to\infty} \sqrt[n_\nu]{|a_{n_\nu}|} = 1, \tag{3}$$

$$a_{n_\nu - k} = a_{m_\nu - k}, \quad k = 1, 2, \ldots, [\theta n_\nu] \quad (m_\nu \geqslant [\theta n_\nu]) \tag{4}$$

и числа a_{m_ν}/a_{n_ν} *не имеют в качестве точки сгущения числа* 1, *то ряд* (1) *аналитически непродолжим вне единичной окружности.*

Эта теорема обобщает теорему Адамара о лакунах, а также теорему из работы [1].

2. Пусть $R > 1$, $0 \leqslant \varphi_1 < \varphi_2 < 2\pi$, $\delta \geqslant 0$ и Γ_δ — кривая, составленная из следующих дуг:

$$z = Re^{i\varphi}, \quad \varphi_1 \leqslant \varphi \leqslant \varphi_2;$$
$$z = \rho e^{i\varphi_1}, \quad 1 - \delta \leqslant \rho \leqslant R;$$
$$z = \rho e^{i\varphi_2}, \quad 1 - \delta \leqslant \rho \leqslant R;$$
$$z = (1 - \delta) e^{i\varphi}, \quad \varphi_2 \leqslant \varphi \leqslant \varphi_1 + 2\pi.$$

Из работы [2] известно, что существует число $\delta_0 > 0$, такое, что для заданной кривой Γ_δ, $0 \leqslant \delta \leqslant \delta_0$, найдется последовательность полиномов

$$Q_r(z) = q_r^{(r)} + \frac{q_{r-1}^{(r)}}{z} + \ldots + \frac{q_1^{(r)}}{z^{r-1}} + \frac{1}{z^r}, \quad r = 1, 2, \ldots,$$

таких, что при всех достаточно больших r и для любого z из Γ_δ выполнено неравенство

$$|Q_r(z)| < \varepsilon^r, \tag{ε}$$

где ε, $0 < \varepsilon < 1$, — число, не зависящее от δ и r.

3. Доказательство теоремы. Пусть ряд (1) аналитически продолжим вне единичной окружности. В этом случае существует некоторая кривая Γ_{δ_0} такая, что функция $f(z)$ аналитическая внутри и на любой

кривой Γ_δ, для которой $0 < \delta \leqslant \delta_0$. Выберем δ_0 настолько малым, чтобы, согласно результату Сеге, неравенство (ε) было выполнено для любого z из Γ_δ, где $0 \leqslant \delta \leqslant \delta_0$.

При фиксированном $r < n$ получаем

$$a_{n-r}q_r^{(r)} + a_{n-r+1}q_{r-1}^{(r)} + \ldots + a_{n-1}q_1^{(r)} + a_n = \frac{1}{2\pi i}\int_{\Gamma_\delta} \frac{f(z)}{z^{n-r+1}} Q_r(z)\,dz.$$

Обозначим через $M(\delta)$ максимум абсолютного значения $f(z)$ на Γ_δ. Если $r = [\theta n_\nu]$, $[\theta n_\nu] \leqslant n \leqslant n_\nu$, из последнего равенства и (ε) получаем

$$|a_{n-r}q_r^{(r)} + a_{n-r+1}q_{r-1}^{(r)} + \ldots + a_{n-1}q_1^{(r)} + a_n| \leqslant$$

$$\leqslant \frac{M(\delta)\,l_\delta}{2\pi}\frac{[\varepsilon(1-\delta)]^r}{(1-\delta)^{n_\nu}} \leqslant \frac{M(\delta)\,l_\delta}{2\pi\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon^\theta}{1-\delta}\right)^{n_\delta} = K(\delta)\varepsilon_1^{n_\nu}, \qquad (\varepsilon_1)$$

где

$$K(\delta) = \frac{M(\delta)\,l_\delta}{2\pi\varepsilon}, \quad \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon^\theta}{1-\delta}$$

и l_δ — длина кривой Γ_δ. Если выбрать δ независимо от n_ν, так чтобы $0 < \delta \leqslant \delta_0$ и $1 - \delta > \varepsilon^\theta$, то $0 < \varepsilon_1 < 1$.

Если применить неравенство (ε_1) при достаточно больших $n = m_\nu$ и $n = n_\nu$, получаем

$$|a_{m_\nu-r}q_r^{(r)} + a_{m_\nu-r+1}q_{r-1}^{(r)} + \ldots + a_{m_\nu-1}q_1^{(r)} + a_{m_\nu}| < K(\delta)\varepsilon_1^{n_\nu},$$

$$|a_{n_\nu-r}q_r^{(r)} + a_{n_\nu-r+1}q_{r-1}^{(r)} + \ldots + a_{n_\nu-1}q_1^{(r)} + a_{n_\nu}| < K(\delta)\varepsilon_1^{n_\nu},$$

откуда, согласно (4), следует, что

$$|a_{n_\nu} - a_{m_\nu}| < 2K(\delta)\varepsilon_1^{n_\nu}. \qquad (5)$$

Пусть $\varepsilon_1 = 1 - \eta$, $\eta > 0$. При $0 < \eta_1 < \eta$ и достаточно больших n_ν из (3) следует, что $|a_{n_\nu}| > (1-\eta_1)^{n_\nu}$, так что согласно (5) получаем

$$\left|1 - \frac{a_{m_\nu}}{a_{n_\nu}}\right| < 2K(\delta)\left(\frac{1-\eta}{1-\eta_1}\right)^{n_\nu} = 2K(\delta)\varepsilon_2^{n_\nu}, \quad 0 < \varepsilon_2 < 1,$$

что противоречит условию, что числа a_{m_ν}/a_{n_ν} не имеют в качестве точки сгущения число 1.

Софийский университет
София, Болгария

Поступило
20 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ljubomir Ilieff, Доклады Болгарской Академии наук, **10**, № 6, 447 (1957).
[2] G. Szegö, Math. Ann., 87, 90 (1922).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

М. А. КРАСНОСЕЛЬСКИЙ и А. И. ПЕРОВ

О СУЩЕСТВОВАНИИ РЕШЕНИЙ У НЕКОТОРЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 I 1959)

1. Пусть нелинейный оператор $T(x)$ действует из банахова пространства E_x в банахово пространство E_y. Говорят, что $T(x)$ непрерывно дифференцируем по Фреше, если его производная Фреше $T'(x)$ непрерывно по норме линейных операторов зависит от $x \in E_x$.

Ниже, как обычно, через (f, y) обозначается значение линейного функционала $f \in E_y^*$ на элементе $y \in E_y$.

Теорема 1. *Пусть $T(x)$ непрерывно дифференцируем по Фреше, причем*

$$(Bh,\ T'(x)h) \geqslant \frac{1}{L(\|x\|)}\|h\|^2 \quad (x,\ h \in E_x), \tag{1}$$

где B — линейный непрерывный и непрерывно обратимый оператор, действующий из E_x в E_y^*, а непрерывная положительная функция $L(u)$ является функцией осгудовского типа:

$$\int^{\infty} \frac{du}{L(u)} = \infty. \tag{2}$$

Тогда уравнение

$$T(x) = y \tag{3}$$

имеет единственное решение в E_x при любом $y \in E_y$.

Эта теорема является существенным усилением предложения, указанного в (1). Теорема 1 допускает дальнейшие обобщения (можно, например, предполагать, что оператор B нелинеен и зависит от точки x; в ряде случаев можно считать, что множество значений оператора B лишь плотно в E_y^*, и т. д.).

По известным схемам теорема 1 применяется к интегральным нелинейным уравнениям (2). Ясен также путь применения теоремы 1 к исследованию краевых задач для уравнений с частными производными, когда соответствующие дифференциальные операторы действуют из пространств С. Л. Соболева (3) W_p^l в некоторые пространства L_{p_1}.

2. Рассмотрим теперь операторы, действующие в гильбертовом пространстве H.

Раствором двух пространств H_1, $H_2 \subset H$ называют (4,5) число, определяемое равенством

$$\theta(H_1, H_2) = \max\{\sup_{x \in H_1,\ \|x\|=1} \rho(x, H_2);\ \sup_{x \in H_2,\ \|x\|=1} \rho(x, H_1)\}.$$

Если через P_1 и P_2 обозначить операторы ортогонального проектирования соответственно на H_1 и H_2, то раствор можно определить формулой

$$\theta(H_1, H_2) = \|P_1 - P_2\|.$$

Пусть A — ограниченный самосопряженный оператор. Через $H^-(A)$ обозначим инвариантное подпространство оператора A, соответствующее отрицательной части его спектра.

Будем говорить, что ограниченные самосопряженные операторы A и B образуют правильную пару, если: а) операторы A^{-1} и B^{-1} непрерывны; б) раствор подпространств $H^-(A)$ и $H^-(B)$ меньше единицы; в) $A \leqslant B$ в смысле квадратичных форм: $((A-B)x, x) \leqslant 0$ при $x \in H$.

Нетрудно видеть, что условие б) вытекает из условий а) и в), если подпространства $H^-(A)$ и $H^-(B)$ конечномерны и имеют одинаковую размерность.

Теорема 2*. *Пусть производная Гато $T'(x)$ оператора $T(x)$, действующего в H, является при каждом $x \in H$ самосопряженным оператором. Пусть эта производная удовлетворяет неравенствам*

$$A \leqslant T'(x) \leqslant B \quad (x \in H), \tag{4}$$

где самосопряженные операторы A и B образуют правильную пару.

Тогда уравнение (3) *имеет в H единственное решение при любом $y \in H$.*

Если оператор $T(x)$ непрерывно дифференцируем по Фреше, то утверждение теоремы 2 может быть получено как следствие теоремы 1. В общем случае проводится специальное доказательство.

Если в условиях теоремы 2 выражение $T'(x)h$ непрерывно по x, то оператор $T(x)$ является градиентом некоторого функционала $\Phi(x)$. Поэтому условие (4) можно рассматривать как условие (достаточное) существования у функционала $\Phi(x)$ единственной критической точки. Приложения теоремы 2 к исследованию конкретных функционалов, возникающих, например, в теории нелинейных интегральных уравнений (см. [2]), получаются по обычно применяемой схеме.

3. В качественной теории дифференциальных уравнений хорошо известна теорема Кнезера ([10], см. также [11, 12]) о структуре интегральной воронки. Эта теорема (в усиленной форме, предложенной Хукухара [13]) гласит, что множество решений $\{y_i(t)\}$ $(a \leqslant t \leqslant b)$ системы

$$y_i' = f_i(t, y_1, \ldots, y_n) \quad (i = 1, \ldots, n), \tag{5}$$

удовлетворяющих одному и тому же начальному условию, связано в пространстве непрерывных вектор-функций, определенных на $[a, b]$. При этом предполагается, конечно, что все решения системы (5), удовлетворяющие заданному начальному условию, определены на всем отрезке $[a, b]$.

Теорема Кнезера может быть получена простыми топологическими соображениями.

Для этого задачу о решениях системы (5) (обычным переходом к интегральным уравнениям) превращаем в задачу о решениях уравнения $y = F(y)$ с вполне непрерывным оператором $F(y)$, действующим в пространстве непрерывных вектор-функций. Правые части уравнений (5) можно с любой точностью аппроксимировать функциями, удовлетворяющими условию Липшица. Отсюда вытекает, что оператор $F(y)$ можно на каждом шаре пространства непрерывных вектор-функций с любой точностью аппроксимировать таким вполне непрерывным оператором $F_\varepsilon(y)$, что уравнение $y = F_\varepsilon(y) + F(y_0) - F_\varepsilon(y_0)$ имеет единственное решение y_0 при всех $y_0 \in \mathfrak{M}$, где через $\mathfrak{M}$ обозначено множество всех решений уравнения $y = F(y)$.

Допустим, что множество $\mathfrak{M}$ несвязно. Тогда $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2$, где $\mathfrak{M}_1$ и $\mathfrak{M}_2$ непустые замкнутые компактные непересекающиеся множества, ко-

* Эта теорема при более жестких предположениях была указана одним из авторов в докладе на одесском совещании по функциональному анализу в октябре 1958 г., а для случая, когда $T(x) = x - F(x)$, где $F(x)$ вполне непрерывен и имеет вполне непрерывную производную Гато, — в [6]. Отметим, что теорема 2 дополняет различные теоремы существования и единственности решений, в которых фигурируют односторонние оценки (см., например, [2, 7-9]).

орые можно отделить непересекающимися открытыми множествами G_1 и $_2$, границы которых обозначим через Γ_1 и Γ_2.

Вполне непрерывные векторные поля (см. [2]) $y - F(y)$ и $y - F_\varepsilon(y) - F(y_0) + F_\varepsilon(y_0)$ при достаточно малых ε гомотопны на Γ_1 при любом $y_0 \in \mathfrak{M}$. тсюда вытекает, что вращение $\gamma = \gamma(y_0)$ поля $y - F_\varepsilon(y) - F(y_0) + F_\varepsilon(y_0)$ динаково при всех $y_0 \in \mathfrak{M}$. Пусть $y_0 \in \mathfrak{M}_2$; тогда на G_1 рассматриваемое оле не имеет нулей; поэтому $\gamma = 0$. Пусть теперь $y_0 \in \mathfrak{M}_1$; тогда вращение поля равно индексу нуля, который (индекс) в нашем случае равен 1, е. $\gamma = 1$. Мы пришли к противоречию.

Описанная схема, очевидно, не связана с тем фактом, что оператор $F(y)$ орожден задачей Коши для системы обыкновенных дифференциальных равнений. Проведенные рассуждения являются по существу доказательством следующей теоремы.

Теорема 3. *Пусть множество $\mathfrak{M}$ всех неподвижных точек вполне непрерывного оператора $F(y)$, действующего в банаховом пространстве E, ежит в шаре $T \subset E$. Пусть вращение вполне непрерывного векторного оля $y - F(y)$ на границе этого шара отлично от нуля. Пусть, наконец, ператор $F(y)$ на T можно с любой точностью аппроксимировать таким полне непрерывным оператором $F_\varepsilon(y)$ ($\| F(y) - F_\varepsilon(y) \| \leqslant \varepsilon$ при $y \in T$), по при любом $y_0 \in \mathfrak{M}$ оператор $F_\varepsilon(y) + F(y_0) - F_\varepsilon(y_0)$ имеет в шаре T инственную неподвижную точку.*

Тогда множество неподвижных точек оператора $F(y)$ связно.

Из теоремы 3 вытекает, что теорема Кнезера (в усиленной форме Хукухара) справедлива для различных классов интегро-дифференциальных равнений и для различных обыкновенных дифференциальных уравнений банаховых пространствах (например, для тех классов уравнений, которые изучены в [14]).

4. Утверждение теоремы 1 вытекает из следующего факта (ср. [15]): ля того чтобы непрерывно дифференцируемый по Фреше оператор $T(x)$ существлял топологическое отображение пространства E_x на пространство E_y, достаточно существования обратных операторов $[T'(x)]^{-1}$ и ыполнения неравенства $\| [T'(x)]^{-1} \| \leqslant L(\| x \|)$, где непрерывная положительная функция $L(u)$ удовлетворяет условию (2). Рассмотрим теперь акие непрерывно дифференцируемые по Фреше отображения $T(x)$, производная которых $T'(x)$ не при всех x имеет непрерывный обратный.

Обозначим через F множество тех x, при которых $T'(x)$ не имеет обтного; очевидно, F замкнуто. Будем говорить, что оператор $T(x)$ **обладает свойством** (*), если TF замкнуто и не совпадает со всем остранством E_y; если $F \neq E_x$; если каждому $\varepsilon > 0$ соответствует такое $= \delta(\varepsilon) > 0$, что из $\rho(x, F) < \delta$ вытекает неравенство $\rho(T(x), TF) < \varepsilon$, и ли, наконец, каждому $\delta > 0$ соответствует такая функция $L(u; \delta)$ осгудовского типа (удовлетворяющая условию (2)), что при $\rho(x, F) \geqslant \delta$

$$\| [T'(x)]^{-1} \| \leqslant L(\| x \|; \delta). \tag{6}$$

ерез F_1 будем обозначать полный прообраз в E_x множества TF.

Теорема 4. *Пусть оператор $T(x)$ обладает свойством* (*). *Тогда меют место следующие утверждения.*

1) *Если $E_y - TF$ связно, то уравнение* (3) *разрешимо при всех $y \in F_y$.*

2) *Если $E_y - TF$ несвязно и G — компонента связности этого множества, то уравнение* (3) *либо разрешимо при всех $y \in G$, либо неразрешимо ни при одном $y \in G$.*

3) *Если $E_y - TF$ односвязно, то $T(x)$ осуществляет взаимно-однозначное отображение каждой связной компоненты множества $E_x - F_1$ на $E_y - TF$.*

4) *Если $E_y - TF$ несвязно и G — компонента связности этого множества, принадлежащая TE_x, то каждая связная компонента $\mathfrak{N}$ мно-*

жества $T^{-1}(G)$ *отображается на все* G; *прообразы всех точек из* G *гомеоморфны между собой.*

5) *Если в условиях пункта* 4) *компонента* G *односвязна, то каждая компонента* $\mathfrak{N}$ *множества* $T^{-1}(G)$ *отображается на* G *взаимно-однозначно.*

Теорема 4 доказывается при помощи обычных рассуждений, применяемых в гомотопической теории отображений, с существенным использованием условия (6).

Воронежский государственный университет

Поступило
13 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Красносельский, Тр. семинара по функц. анализу, Воронеж, № 6 (1958). [2] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. [3] С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. [4] М. Г. Крейн, М. А. Красносельский, Усп. матем. наук, **2**, в. 3, 19 (1947). [5] Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве, М., 1950. [6] А. И. Перов, ДАН, **122**, № 6 (1958). [7] М. А. Красносельский, ДАН, 88, № 6 (1953). [8] М. М. Вайнберг, Вариационные методы исследования нелинейных операторов, М., 1956. [9] А. Лангенбах, ДАН, **121**, № 2 (1958). [10] H. Kneser, Sitzber. d. Preuss. Ak. Wiss., 171 (1923). [11] М. Ф. Бокштейн, Уч. зап. МГУ, 15 (1939). [12] И. Г. Петровский, Обыкновенные дифференциальные уравнения, М., 1952. [13] M. Hukuhara, Proc. Japan. Acad., 29, 154 (1953). [14] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функц. анализу, Воронеж, в. 2 (1956). [15] С. М. Лозинский, Вестн. Ленинградск. унив., № 7, сер. матем., мех. и астр., в. 2 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959, Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

А. В. ЛОТОЦКИЙ

ВЫРАЖЕНИЯ $\zeta(2)$, $\zeta(3)$, ... РЯДАМИ ЧЕРЕЗ КОЭФФИЦИЕНТЫ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИНОМОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 22 I 1959)

В настоящей заметке рассматривается преобразование одного известного быстро расходящегося ряда, являющегося формальным выражением $\zeta(n+1)$ $(n = 1, 2, \ldots)$, в сходящийся ряд при помощи p-метода суммирования. Основные свойства p-метода изложены в моей работе ([3]), а также в статье ([1]). Пользуюсь случаем заметить, что определение обобщенной суммы ряда дано в ([1]) в несколько иной форме, чем это сделано в ([3]). Определения обобщенного предела последовательности в обеих работах совпадают. Для ряда же $u_1 + u_2 + \ldots$ различие в определениях состоит в том, что в ([3]) обобщенная (p)-сумма ряда понимается как обобщенный (p)-предел последовательности частных сумм $s_0 = 0$, $s_1 = u_1$, $s_2 = u_1 + u_2, \ldots$, между тем как в ([1]) обобщенная сумма определяется как обобщенный предел последовательности $s_1 = u_1$, $s_2 = u_1 + u_2$. Ввиду неэквивалентности этих определений условимся пользоваться сейчас определениями и обозначениями работы ([3]).

Рассмотрим ряд

$$\frac{1}{s-1} + \frac{1}{2} + \frac{B_2}{2!}\,s + \frac{B_3}{3!}\,s(s+1) + \frac{B_4}{4!}\,s(s+1)(s+2) + \ldots \qquad (1)$$

где B_2, B_3, B_4, ... — бернуллиевы числа. Известно, что можно многими способами получить этот ряд как формальное разложение функции $\zeta(s)$ (см., например, ([2]), стр. 549—550). Ряд (1) сходится только при $s = 0, -1, -2, \ldots$ Для этих значений s его сумма действительно равна $\zeta(s)$, но во всех остальных точках s плоскости ряд (1) расходится. В частности, полагая $s = n + 1$ (n натуральное), будем иметь расходящееся разложение

$$\frac{1}{n} + \frac{1}{2} + \frac{B_2}{2!}\,(n+1) + \frac{B_3}{3!}(n+1)(n+2) + \ldots, \qquad (2)$$

формально выражающее $\zeta(n+1)$. В ([3]), § 11 показано, что p-сумма ряда $-{}^1/_2 + B_2 + B_3 + \ldots$ имеет значение $\zeta(2)-2$; следовательно, при $n = 1$ p-сумма ряда (2) равна $\zeta(2)$. Будем предполагать $n \geqslant 2$. Найдем p-пресбразование не самого ряда (2), а другого ряда, полученного из него присоединением впереди $n-2$ нулевых членов *. Итак, рассмотрим ряд

$$\underbrace{0 + 0 + \ldots + 0}_{n-2 \text{ члена}} + \frac{1}{n} + \frac{1}{2} + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{B_k}{k!}(n+1)(n+2)\ldots(n+k-1). \qquad (3)$$

* Можно было бы не исключать случай $n = 1$. При $n = 1$ первый член ряда (2) следует оставить изолированным слагаемым, а p-пресбразование применить к ряду (2), начиная со второго члена.

Обозначим через $a_1, a_2, \ldots$ последовательные его члены. Обозначим

$$x(1+x)(2+x)\ldots(m-1+x) = c_1^{(m)}x + c_2^{(m)}x^2 + \ldots + c_m^{(m)}x^m$$
$$(m = 1, 2, \ldots).$$

Тогда p-преобразованием ряда (3), по определению ([3], § 6), будет ряд

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_1^{(m)}a_1 + c_2^{(m)}a_2 + \ldots + c_m^{(m)}a_m}{(m+1)!}. \tag{4}$$

Покажем, что члены последнего ряда допускают существенные упрощения. Докажем сначала, что для произвольной последовательности $b_0, b_1, b_2, \ldots$ справедливо (в смысле равенства соответственных коэффициентов) тождество

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_1^{(m)}b_1 + \ldots + c_m^{(m)}b_m}{(m+1)!}\, t^{m-1} =$$
$$= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_1^{(m+1)}(b_1 - \Delta b_0) + \ldots + c_{m+1}^{(m+1)}(b_{m+1} - \Delta^{m+1}b_0)}{(m+1)(m+1)!}\, t^{m-1}. \tag{5}$$

В самом деле, если положить

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b_k}{k!}\, x^k,$$

то по ([3]), § 10 будем иметь

$$f(-\ln(1-t)) = b_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{c_1^{(k)}b_1 + \ldots + c_k^{(k)}b_k}{k!}\, t^k. \tag{6}$$

Но

$$e^{-x}f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Delta^k b_0}{k!}\, x^k,$$

следовательно, на том же основании,

$$(1-t)f(-\ln(1-t)) = b_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{c_1^{(k)}\Delta b_0 + \ldots + c_k^{(k)}\Delta^k b_0}{k!}\, t^k.$$

Вычитая последнее равенство из (6) и заменяя $f(-\ln(1-t))$ в левой части рядом (6), находим

$$b_0 t + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{c_1^{(k)}b_1 + \ldots + c_k^{(k)}b_k}{k!}\, t^{k+1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{c_1^{(k)}(b_1 - \Delta b_0) + \ldots + c_k^{(k)}(b_k - \Delta^k b_0)}{k!}\, t^k.$$

Так как $c_1^{(1)} = 1$, то члены первой степени пропадают. Выполняя сокращение на t, интегрируя и снова сокращая на t^2, мы получим формулу (5).

Возвратимся теперь к последовательности $a_1, a_2, \ldots$ Бернуллиевы числа определяются разложением

$$\frac{x}{e^x - 1} = B_0 + \frac{B_1}{1!}x + \frac{B_2}{2!}x^2 + \ldots$$

Так как $B_0 = 1$, $B_1 = -1/2$, $B_3 = B_5 = \ldots = 0$, то

$$a_{n-1} = \frac{B_0}{n}, \quad a_n = -B_1, \quad a_{n+1} = -\frac{n+1}{2!}B_2, \quad a_{n+2} = -\frac{(n+1)(n+2)}{3!}B_3, \ldots$$

Отсюда

$$B_0 x^{n-1} - \frac{B_1}{1!} x^n + \frac{B_2}{2!} x^{n+1} - \ldots =$$

$$= n! \left\{ \frac{a_{n-1}}{(n-1)!} x^{n-1} + \frac{a_n}{n!} x^n + \frac{a_{n+1}}{(n+1)!} x^{n+1} + \ldots \right\}.$$

Если дополнительно положить $a_0 = 0$, то последнее равенство можно переписать в виде

$$\frac{x^n}{1-e^{-x}} = n! \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k}{k!} x^k, \quad \frac{x^n}{n!} = (1-e^{-x}) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k}{k!} x^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k - \Delta^k a_0}{k!} x^k.$$

Это значит, что для нашей последовательности $a_0, a_1, a_2, \ldots$

$$a_k - \Delta^k a_0 = \begin{cases} 1 & \text{для } k = n; \\ 0 & \text{для всех остальных } k \geqslant 0. \end{cases} \tag{7}$$

Таким образом, в силу (7) и (5), ряд (4) принимает вид

$$\underbrace{0 + 0 + \ldots + 0}_{n-2 \text{ члена}} + \frac{c_n^{(n)}}{nn!} + \frac{c_n^{(n+1)}}{(n+1)(n+1)!} + \frac{c_n^{(n+2)}}{(n+2)(n+2)!} + \ldots \tag{8}$$

Это и есть искомое p-пресбразование ряда (3).

Для $m > n$ имеем ([1], стр. 106)

$$\frac{c_n^{(m)}}{m \cdot m!} \leqslant \frac{1}{m^2} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \ldots + \frac{1}{m-1}\right)^{n-1},$$

следовательно, ряд (8) сходится.

Можно доказать, что сумма ряда (8) равна $\zeta(n+1)$. Проще всего сделать это с помощью формулы (6). Если взять $f(x) = x^n / n!$, то по (6)

$$\frac{1}{n!} \{-\ln(1-t)\}^n = \frac{c_n^{(n)}}{n!} t^n + \frac{c_n^{(n+1)}}{(n+1)!} t^{n+1} + \ldots$$

Деля на t и интегрируя, получим (см. [4], стр. 25)

$$\frac{c_n^{(n)}}{n \cdot n!} + \frac{c_n^{(n+1)}}{(n+1)(n+1)!} + \ldots = \frac{1}{n} \int_0^1 \frac{\{-\ln(1-t)\}^n}{t} dt = \frac{1}{n!} \int_0^{\infty} \frac{v^n}{e^v - 1} dv = \zeta(n+1)$$

Поступило
22 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. P. Agnew, Michigan Math. J., 4, № 2, 105 (1957). [2] K. Knopp, Theorie und Anwendung der unendlichen Reihen, 1931. [3] А. В. Лотоцкий, Уч. зап. Ивановск. гос. пед. инст., 4, 61 (1953). [4] Е. К. Титчмарш, Теория дзета-функции Римана, М., 1953.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

О. В. САРМАНОВ и А. Б. ВИСТЕЛИУС

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ПРОЦЕНТНЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 26 XI 1958)

Пусть $x_1, x_2, \ldots, x_n, z_1, z_2, \ldots, z_m$ — набор неотрицательных случайных величин, сумма которых принимается за 100 %. Пусть наблюдениям доступны лишь процентные содержания этих величин

$$\xi_i = \frac{100x_i}{x_1 + x_2 + \ldots + x_n + z_1 + z_2 + \ldots + z_m} \quad (i = 1, 2, \ldots, n);$$

$$\zeta_j = \frac{100z_j}{x_1 + x_2 + \ldots + x_n + z_1 + z_2 + \ldots + z_m} \quad (j = 1, 2, \ldots, m); \qquad (1)$$

новые случайные величины ξ_i и ζ_j мы и называем процентными величинами.

В работах ([1,2]) отмечалось, что изучение корреляционной зависимости между процентными величинами дает искаженное представление о корреляции между исходными величинами (возникает так называемая ложная корреляция). Искажение получается особенно сильным, если имеется всего две величины x_1 и x_2; тогда ξ_1 и ξ_2 связаны линейной функциональной зависимостью, так как $\xi_1 + \xi_2 = 100$, а x_1 и x_2 могут при этом быть независимыми.

Вообще эмпирический коэффициент корреляции между ξ_i и ξ_k не является состоятельной оценкой (см. ([3]), стр. 385) коэффициента корреляции между x_i и x_k.

В настоящей работе указаны два случая, в которых, оперируя с процентными величинами, полученными из наблюдений, можно восстановить истинный коэффициент корреляции между исходными величинами, недоступными непосредственным наблюдениям.

1. Введем следующую терминологию, заимствованную из геологии.

Если среди случайных величин имеется хотя бы одна постоянная величина, то мы будем говорить, что имеется конкреционная схема.

Если среди случайных величин имеется одна или две величины, независимых друг от друга и от всех других случайных величин, то мы будем говорить, что имеется метасоматическая схема, соответственно с одной или с двумя независимыми компонентами.

Если все случайные величины зависимы, то соответствующую схему будем называть кластической.

Покажем, что в конкреционной и метасоматической схемах с двумя компонентами ложная корреляция всегда может быть полностью устранена.

2. Рассмотрим конкреционную схему. Пусть $z_1 = \text{const}$, а все прочие величины произвольно зависимы между собой. Тогда процентная величина ζ_1, соответствующая z_1 и определяемая формулой (1), есть переменная

учайная величина, зависящая от других процентных величин. Мы хотим йти коэффициент корреляции между x_1 и x_2 (о котором коэффициент корляции между ξ_1 и ξ_2 дает ложное представление).

Из (1) немедленно вытекает, что

$$\frac{\xi_1}{\zeta_1} = \frac{x_1}{z_1}; \qquad \frac{\xi_2}{\zeta_1} = \frac{x_2}{z_1}; \tag{2}$$

оэтому, вычисляя коэффициент корреляции между отношениями процен-в ξ_1/ζ_1 и ξ_2/ζ_1, мы найдем неискаженный коэффициент корреляции ежду x_1 и x_2, так как $z_1 = \text{const}$.

Мы доказали следующее важное для практики утверждение.

Теорема 1. *Если среди процентных величин одна является процентным содержанием заведомо постоянной компоненты, то, вычисляя коэффициент корреляции между отношениями процентного содержания переменных компонент к процентному содержанию постоянной компоненты, мы найдем истинный коэффициент корреляции между переменными компонентами.*

3. Рассмотрим метасоматическую схему с двумя независимыми компонентами z_1 и z_2, причем предполагается, что все значения соответствующих процентных величин ζ_1 и ζ_2, определяемых (1), положительны. Нас по-прежнему интересует величина коэффициента корреляции между двумя независимыми компонентами, например, между x_1 и x_2.

Теорема 2. *Коэффициент корреляции* $R_0 = R(\xi_1/\zeta_1;\ \xi_2/\zeta_2)$ *между отношениями* ξ_1/ζ_1 *и* ξ_2/ζ_2 *меньше или равен по абсолютной величине коэффициенту корреляции* $R = R(x_1;\ x_2)$ *между* x_1 *и* x_2 *и имеет с ним одинаковый знак, причем оба коэффициента могут обращаться в нуль лишь одновременно.*

Доказательство. Обозначим м.о.$x_1x_2 = r_{12}$; м.о.$z_i^{-1} = \lambda_{1i}$; м.о.$z_i^{-2} = \lambda_{2i}$; м.о.$x_i = m_{1i}$; м.о.$x_i^2 = m_{2i}$; $i = 1, 2$.

Принимая во внимание независимость z_1 и z_2 между собой и от x_i и равенства

$$\frac{\xi_i}{\zeta_i} = \frac{x_i}{z_i}, \quad i = 1, 2, \tag{3}$$

ытекающие из (1), получим

$$\text{м.о.}\ \frac{\xi_1}{\zeta_1}\frac{\xi_2}{\zeta_2} = \lambda_{11}\lambda_{12}r_{12}; \quad \text{м.о.}\xi_i\zeta_i^{-1} = m_{1i}\lambda_{1i}; \quad \text{м.о.}\xi_i^2\zeta_i^{-2} = m_{2i}\lambda_{2i}; \ i = 1, 2,$$

ткуда

$$R_0 = \frac{\lambda_{11}\lambda_{12}(r_{12} - m_{11}m_{12})}{\sqrt{(\lambda_{21}m_{21} - \lambda_{11}^2m_{11}^2)(\lambda_{22}m_{22} - \lambda_{12}^2m_{12}^2)}} =$$

$$= \frac{r_{12} - m_{11}m_{12}}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}^2}m_{21} - m_{11}^2\right)\left(\frac{\lambda_{22}}{\lambda_{12}^2}m_{22} - m_{12}^2\right)}}, \tag{4}$$

ричем

$$R = \frac{r_{12} - m_{11}m_{12}}{\sqrt{(m_{21} - m_{11}^2)(m_{22} - m_{12}^2)}}. \tag{4'}$$

Но

$$\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}^2} \geqslant 1; \qquad \frac{\lambda_{22}}{\lambda_{12}^2} \geqslant 1. \tag{5}$$

то выражает неотрицательность дисперсии, поэтому знаменатель (4) более или равен знаменателю (4'), числители же (и, следовательно, знаки) у

обеих дробей одинаковы, т. е. $|R_0| < |R|$, причем если $R_0 = 0$, то и $R = 0$, что и требовалось доказать.

Для восстановления значения R по наблюдениям над процентными величинами вычислим еще два коэффициента корреляции

$$R_i = R\left(\frac{\xi_1}{\zeta_i}; \frac{\xi_2}{\zeta_i}\right) = \frac{\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}^2}\frac{r_{12}}{m_{11}m_{12}} - 1}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}^2}\frac{m_{21}}{m_{11}^2} - 1\right)\left(\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}^2}\frac{m_{22}}{m_{12}^2} - 1\right)}}, \quad i = 1, 2. \tag{6}$$

Заметив, что величины

$$\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}^2}\frac{m_{2i}}{m_{1i}^2} = \frac{\text{м. о. } \xi_i^2\zeta_i^{-2}}{(\text{м. о. } \xi_i\zeta_i^{-1})^2} = a_i, \quad i = 1, 2;$$

$$\frac{\lambda_{22}}{\lambda_{12}^2}\frac{m_{21}}{m_{11}^2} = \frac{\text{м. о. } \xi_1^2\zeta_2^{-2}}{(\text{м. о. } \xi_1\zeta_2^{-1})^2} = b_1;$$

$$\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}^2}\frac{m_{22}}{m_{12}^2} = \frac{\text{м. о. } \xi_2^2\zeta_1^{-2}}{(\text{м. о. } \xi_2\zeta_1^{-1})^2} = b_2,$$

как и R_0 и R_i, находятся из наблюдений над процентными величинами и могут считаться известными, мы сможем неизвестные величины $\frac{r_{12}}{m_{11}m_{12}} = y_{12}$; $\frac{m_{2i}}{m_{1i}^2} = y_i$; $\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}^2} = u_i$; $i = 1, 2$, найти из связывающих их уравнений

$$R_0 = \frac{y_{12} - 1}{\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)}}; \quad R_1 = \frac{u_1 y_{12} - 1}{\sqrt{(a_1 - 1)(b_2 - 1)}}; \quad R_2 = \frac{u_2 y_{12} - 1}{\sqrt{(b_1 - 1)(a_2 - 1)}};$$

$$u_1 y_1 = a_1; \quad u_2 y_2 = a_2; \quad u_2 y_1 = b_1; \quad u_1 y_2 = b_2. \tag{7}$$

Из системы (7) немедленно находим

$$y_{12} = 1 + R_0\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)};$$

$$u_1 = \frac{1 + R_1\sqrt{(a_1 - 1)(b_2 - 1)}}{1 + R_0\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)}}; \quad u_2 = \frac{1 + R_2\sqrt{(b_1 - 1)(a_2 - 1)}}{1 + R_0\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)}},$$

а так как $y_1 = a_1 / u_1$; $y_2 = a_2 / u_2$, то

$$R = \frac{y_{12} - 1}{\sqrt{(y_1 - 1)(y_2 - 1)}} =$$

$$= \frac{R_0\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)}}{\sqrt{\left(a_1\frac{1 + R_0\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)}}{1 + R_1\sqrt{(a_1 - 1)(b_2 - 1)}} - 1\right)\left(a_2\frac{1 + R_0\sqrt{(a_1 - 1)(a_2 - 1)}}{1 + R_2\sqrt{(b_1 - 1)(a_2 - 1)}} - 1\right)}}. \tag{8}$$

Вся правая часть формулы (8) вычисляется с помощью наблюдений над процентными величинами.

Замечание 1. Если $z_1 = \text{const}$ и $z_2 = \text{const}$, то $u_1 = u_2 = 1$, тогда $b_1 = a_1$, $b_2 = a_2$, $R_1 = R_2 = R_0$ и формула (8) показывает, что $R = R_0$, как и должно быть в конкреционной схеме, в которую вырождается метасоматическая схема в этом случае.

Замечание 2. Терминология, заимствованная нами из геологии, не суживает области применения рассмотренных схем.

Наличие постоянных или независимых компонент может наблюдаться, например, в прикладной химии, где ξ_i есть процентное содержание количества элемента (или соединения) x_i в пробах, взятых для анализа. Аналогичные схемы могут встретиться в биологии или медицине, где ξ_i есть процентное содержание чисел бактерий x_i в изучаемой совокупности микроорганизмов, и, вообще, в других областях знания, имеющих дело с процентными величинами.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
25 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Chayes, Am. J. Sci., 245, 413 (1948). [2] А. Б. Вистелиус, ДАН, 97, № 3 (1954). [3] Г. Крамер, Математические методы статистики, 1948.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ С МЕДЛЕННО УБЫВАЮЩИМ ЯДРОМ

1. Настоящая работа посвящена асимптотике интегралов вида

$$I[h, x_0; f] = \frac{1}{h}\int_a^b \omega\left(\frac{x - x_0}{h}\right) f(x)\, dx, \tag{1}$$

где h — малый параметр ($h > 0$), $a < x_0 < b$.

При этом предполагается, что ядро $\omega(\xi)$ медленно убывает на бесконечности, а именно, допускает при $\xi \to \pm\infty$ разложение

$$\omega(\xi) = \sum_{k=1}^{n} \frac{q_k^+}{\xi^k} + \omega_n^+(\xi); \quad \omega_n^+(\xi) = O\left(\frac{1}{\xi^{n+1}}\right) \quad \text{при } \xi \to \infty;$$

$$\omega(\xi) = \sum_{k=1}^{n} \frac{q_k^-}{\xi^k} + \omega_n^-(\xi); \quad \omega_n^-(\xi) = O\left(\frac{1}{\xi^{n+1}}\right) \quad \text{при } \xi \to -\infty, \tag{2}$$

где $O(\alpha)$ — величина порядка α при $\alpha \to 0$. Пределы

$$q_1^+ = \lim_{\xi\to\infty} \xi\omega(\xi), \quad q_1^- = \lim_{\xi\to-\infty} \xi\omega(\xi),$$

вообще говоря, различны, $q_1^+ \neq q_1^-$. Поэтому интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \omega(\xi)\, d\xi$, вообще говоря, не существует даже в смысле главного значения.

Простейшим примером может служить интеграл

$$I = \int_a^b \frac{f(x)\, dx}{\sqrt{(x - x_0)^2 + h^2}}$$

с ядром

$$\omega(\xi) = \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} \quad (q_1^+ = 1,\ q_1^- = -1).$$

В дальнейшем мы пользуемся следующими обозначениями: $f^{(k)}(x_0)$ — значение k-й производной функции $f(x)$ в точке $x = x_0$; $f_k(x) = f(x) - f(x_0) - (x - x_0) f'(x_0) - \ldots - \frac{(x - x_0)^k}{k!} f^{(k)}(x_0)$ — остаточный член в формуле Тейлора;

$$\Omega_k(\xi) = \xi^k \omega_k(\xi) = \begin{cases} \xi^k \omega_k^+(\xi) & \text{при } \xi > 0; \\ \xi^k \omega_k^-(\xi) & \text{при } \xi < 0; \end{cases}$$

$$\overline{\Omega}_k(\xi) = \xi^k \omega_{k+1}(\xi).$$

Функция $\overline{\Omega}_k(\xi)$ при $\xi \to \pm\infty$ имеет второй порядок малости $\left(\overline{\Omega}_k = O\left(\frac{1}{\xi^2}\right)\right)$ и абсолютно интегрируема по любому бесконечному промежутку (c, ∞) или $(-\infty, -c)$, где $c > 0$.

2. Основное содержание работы выражает следующая теорема.

Теорема. *Для интеграла* (1) *имеет место асимптотическое при* $h \to 0$ *разложение*

$$I = \sum_{k=0}^{n} (\hat{I}_k \ln h + I_k) h^k + h^n \rho(h), \quad \rho(h) \to 0 \quad \text{при } h \to 0, \tag{3}$$

где

$$\hat{I}_k = -(q_{k+1}^{+} - q_{k+1}^{-}) \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!}; \tag{4}$$

$$I_k = [C_k + q_{k+1}^{+} \ln(b - x_0) - q_{k+1}^{-} \ln(x_0 - a)] \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} + q_{k+1}^{+} \int_{x_0}^{b} \frac{f_k(x)\,dx}{(x - x_0)^{k+1}} +$$

$$+ q_{k+1}^{-} \int_{a}^{x_0} \frac{f_k(x)\,dx}{(x - x_0)^{k+1}} - \sum_{s=0}^{k-1} \frac{f^{(s)}(x_0)}{s!\,(k-s)} \left[\frac{q_{k+1}^{+}}{(b - x_0)^{k-s}} - \frac{q_{k+1}^{-}}{(x_0 - a)^{k-1}} \right]; \tag{5}$$

$$C_k = \int_{-1}^{1} \Omega_k(\xi)\,d\xi + \int_{1}^{\infty} [\overline{\Omega}_1^{+}(\xi) + \overline{\Omega}_k^{-}(-\xi)]\,d\xi, \tag{6}$$

если выполнены условия:

1) *функция* $f(x)$ *ограничена в* (a, b) $(|f(x)| < M)$ *и имеет в точке* $x = x_0$, $a < x_0 < b$, *дифференциал* $(n+1)$*-го порядка*;

2) *функция* $\omega(\xi)$ *абсолютно интегрируема на любом конечном интервале и допускает при* $\xi \to \pm\infty$ *представления* (2).

Замечание. Если $k = 0$, то в формуле (5) последнее слагаемое, очевидно, отсутствует.

Рассмотрим ряд частных случаев.

3. Члены, содержащие $h^k \ln h$, в формуле (3) появляются только в том случае, когда $q_{k+1}^{+} \neq q_{k+1}^{-}$. Если же все $q_k^{+} = q_k^{-} = q_k$ $(k = 1, 2, \ldots)$, т. е. все $\hat{I}_k = 0$, то разложение I идет по целым степеням и коэффициент I_k может быть записан в виде

$$I_k = a_k \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} + q_{k+1} \overline{\int_{a}^{b} \frac{f_{k-1}(x)}{(x - x_0)^{k+1}}\,dx} -$$

$$- q_{k+1} \sum_{s=0}^{k-1} \frac{f^{(s)}(x_0)}{s!(k-s)} \left[\frac{1}{(b - x_0)^{(k-s)}} - \frac{1}{(a - x_0)^{k-s}} \right], \tag{7}$$

где

$$a_k = \overline{\int_{-\infty}^{\infty} \Omega_k(\xi)\,d\xi} = \overline{\int_{-\infty}^{\infty} \xi^k \omega_k(\xi)\,d\xi}.$$

Черта сверху означает, что интеграл понимается в смысле главного значения. В частности, при $k = 0$ имеем

$$I_0 = a_0 f(x_0) + q_1 \overline{\int_{a}^{b} \frac{f(x)\,dx}{x - x_0}}, \quad a_0 = \overline{\int_{-\infty}^{\infty} \omega(\xi)\,d\xi}.$$

Если же, кроме того, $q_1 = 0$ ($q_1^+ = q_1^- = 0$), то

$$I_0 = a_0 f(x_0)$$

и, следовательно,

$$\lim_{h\to 0} I = a_0 f(x_0), \quad a_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(\xi)\, d\xi, \tag{8}$$

т. е. в этом случае ядро $\frac{1}{h}\omega\left(\frac{x-x_0}{h}\right)$ при $h \to 0$ имеет характер δ-функции, нормированной к a_0.

4. Остановимся подробнее на случае $q_1 = 0$.

Если $a = -\infty$, $b = \infty$, то выражение для I_k упрощается:

$$I_k = a_k \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} + q_{k+1} \overline{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_{k-1}(x)dx}{(x-x_0)^{k+1}}}, \tag{9}$$

$$I = \sum_{k=0}^{n} I_k h^k + h^n \rho(h), \text{ где } \rho(h) \to 0 \text{ при } h \to 0. \tag{10}$$

Если, кроме того, все $q_k = 0$, то

$$I_k = \bar{a}_k \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!}, \quad \bar{a}_k = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^k \omega(\xi)\, d\xi = a_k \quad (\omega_k(\xi) = \omega(\xi)). \tag{11}$$

Это соответствует тому случаю, когда при $\xi = \pm\infty$ $\frac{d^k\omega}{d(1/\xi)^k} = 0$ для всех $k = 0, 1, 2, \ldots$

Таким свойством обладает, например, ядро интеграла Пуассона для уравнения теплопроводности, равное

$$\omega(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2}.$$

В этом случае (если все $q_k = 0$) разложение I в ряд по степеням h может быть получено элементарно, так как все моменты $\bar{a}_k$ функции $\omega(\xi)$ существуют.

Производя замену переменных $\xi = \frac{x-x_0}{h}$ и разлагая $f(x_0 + \xi h)$ в ряд Тейлора, сразу получим

$$I[h, x_0; f] = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(\xi) f(x_0 + \xi h) d\xi =$$

$$= \bar{a}_0 f(x_0) + \bar{a}_1 f'(x_0) h + \ldots + \bar{a}_k \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} h^k + \ldots, \tag{12}$$

где

$$\bar{a}_k = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^k \omega(\xi)\, d\xi.$$

Если функция $\omega(\xi)$ четная, то все моменты нечетного порядка $\bar{a}_{2n+1} = 0$ равны нулю и разложение идет только по четным степеням h.

Однако этот прием получения разложения невозможен, например, для функции

$$\omega(\xi) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+\xi^2}, \tag{13}$$

которая является ядром интеграла Пуассона, дающего решение задачи

Дирихле для полуплоскости $y = h \geqslant 0$:

$$u(x,\ y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y f(x')\, dx'}{(x - x')^2 + y^2}.$$

Нетрудно заметить, что для функции (13) моменты $\bar{a}_k$ не существуют уже для $k \geqslant 2$, и поэтому разложение вида (12) невозможно. Между тем, в силу нашей основной теоремы из п. 2, функция $u(x,\ y)$ имеет следующее асимптотическое представление

$$u(x,\ y) = f(x) + yI_1(x) + y^2 I_2(x) + \ldots,$$

где

$$I_1 = \frac{1}{\pi} \overline{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_0(x')}{(x - x')^2}\, dx'}, \quad I_2 = -\frac{f''(x)}{2}, \ldots$$

При этом мы используем разложение

$$\omega(\xi) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\xi^{2(n+1)}}, \quad q_{2n+1} = 0, \quad q_{2n+2} = \frac{(-1)^n}{\pi}.$$

В заключение отметим, что применяемый нами метод асимптотического разложения при $h \to 0$ допускает естественное обобщение как на случай ядер $\omega = \omega\left(\frac{x - x_0}{h},\ x\right)$, непосредственно зависящих от x, так и на случай многих переменных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 II 1959

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

А. Х. ТУРЕЦКИЙ

О КЛАССАХ НАСЫЩЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕ C

(*Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 17 I 1959*)

Определение насыщенного метода и класса насыщения можно найти в работах ([3–7]). Мы здесь будем пользоваться определением этих понятий для метрики пространства C в следующей форме.

Пусть задан метод суммирования γ, определенный последовательностью функций $\gamma_k(\xi)$ $(k = 1, 2, \ldots)$, заданных в области изменения параметра ξ с точкой сгущения ω, которая может быть и бесконечностью; т. е. каждой непрерывной 2π-периодической функции $f(x)$ с рядом Фурье

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx)$$

приводится в соответствие ряд

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k(\xi)(a_k \cos kx + b_k \sin kx),$$

который будем предполагать равномерно сходящимся относительно x, по крайней мере для значений ξ, близких к ω, и сумму которого обозначим через $F(x, \xi) = F(x, \xi; f)$. Если существует положительная функция $\varphi_\gamma(\xi)$, монотонно сходящаяся к нулю при $\xi \to \omega$, такая, что для любой функции $f(x)$, непрерывной, 2π-периодической, отличной от постоянной

$$\max_x |f(x) - F(x, \xi)| > a\varphi_\gamma(\xi),$$

где $a > 0$ — константа, зависящая от f, и, кроме того, существуют функции $f(x)$, отличные от постоянных, для которых

$$\max_x |f(x) - F(x, \xi)| < b\varphi_\gamma(\xi), \qquad (1)$$

где $b > 0$ — другая константа, также зависящая от f, то будем говорить, что метод суммирования γ является насыщенным с приближением насыщения порядка $O[\varphi_\gamma(\xi)]$. Классом насыщения, относящимся к методу γ, назовем множество непрерывных 2π-периодических функций $f(x)$, отличных от постоянных, для которых выполняется неравенство (1).

Следующая теорема позволяет определить класс насыщения во многих случаях; из нее, в частности, следуют почти все известные до сих пор результаты о классах насыщения в метрике C.

Теорема. *Пусть задан метод суммирования γ, определенный последовательностью функций $\gamma_k(\xi)$ $(k = 1, 2, \ldots)$, заданных в области с точкой сгущения ω. Пусть существуют положительная функция $\varphi_\gamma(\xi)$, монотонно стремящаяся к нулю при $\xi \to \omega$, натуральное число p и кон-*

станты $a_0 \neq a_1, \ldots, a_p$ *такие, что для всякого фиксированного натурального* k *и* $\xi \to \omega$ *справедливо соотношение*

$$1 - \gamma_k(\xi) \sim (a_0 k^p + a_1 k^{p-1} + \ldots + a_{p-1} k + a_p)\, \varphi_\gamma(\xi) \tag{2}$$

(т. е. предел отношения левой части к правой при $\xi \to \omega$ *равен единице).*

Тогда из неравенства

$$|f(x) - F(x, \xi; f)| = O[\varphi_\gamma(\xi)] \tag{3}$$

следует при четном p *неравенство*

$$|\Delta_h^p f(x)| = O(h^p), \tag{4}$$

а при нечетном p *неравенство*

$$|\Delta_h^p \tilde{f}(x)| = O(h^p) \tag{5}$$

для всех вещественных x *и достаточно малых неотрицательных* h. *Здесь* $\tilde{f}(x)$ *обозначает функцию, сопряженную с* $f(x)$, *т. е.*

$$\tilde{f}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} (b_k \cos x - a_k \sin kx),$$

а $\Delta_h^p f(x)$ *— конечная разность функции* $f(x)$ *порядка* p, *определенная равенством*

$$\Delta_h^p f(x) = \sum_{k=0}^{p} (-1)^k C_p^k f[x + (p - 2k)h].$$

Если данный метод суммирования γ, *кроме условия* (2), *удовлетворяет еще и следующему условию: существует такая положительная константа* K, *что из неравенства* $|f(x)| \leqslant M$, *имеющего место для всех значений* x, *следует для всех* x *и* ξ, *близких к* ω, *неравенство*

$$|F(x, \xi; f)| \leqslant MK, \tag{6}$$

то справедливо и обратное утверждение. При четном p *из* (4), *а при нечетном* p *из* (5) *следует* (3).

Таким образом, при выполнении условий (2) и (6) данный метод суммирования γ является насыщенным с приближением насыщения порядка $O[\varphi_\gamma(\xi)]$. Классом насыщения является множество функций $f(x)$, удовлетворяющих при четном p условию (4), а при нечетном p условию (5).

Замечание 1. Заманский ([3]) доказал, что условие (4) равносильно условию, что $f(x)$ имеет производную порядка $p - 1$, удовлетворяющую условию Липшица порядка единицы: $f^{(p-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\, 1$. Поэтому можно сказать и так: классом насыщения является множество функций $f(x)$, удовлетворяющих при четном p условию $f^{(p-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\, 1$, а при нечетном p условию $\tilde{f}^{(p-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\, 1$.

Замечание 2. Условие (6) выполняется, если выполняется следующее условие. Ряд $\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k(\xi) \cos kt$ сходится равномерно относительно t, по крайней мере для значений ξ, близких к ω, и существует положительная константа L такая, что для всех таких ξ выполняется неравенство

$$\int_0^{\pi} \left| \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k(\xi) \cos kt \right| dt \leqslant L. \tag{7}$$

Условие (7) в свою очередь выполняется, если имеет место неравенство

$$\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k(\xi) \cos kt \geqslant 0.$$

Условиям нашей теоремы удовлетворяют, в частности, следующие методы суммирования.

1. Метод Абеля — Пуассона, класс насыщения которого был определен нами ([7]) (см. также ([4])).
2. Метод Фейера, класс насыщения которого найден Алексичем ([1]) и Заманским ([3]) (см. также ([4])).
3. Метод Чезаро (C, r) при любом $r > 0$. В частном случае натуральных r класс насыщения этого метода найден Заманским ([3]) (см. также ([4])).
4. Метод Гельдера H^r при любом вещественном $r \geqslant 1$. В частном случае натуральных r класс насыщения этого метода найден Альянчичем ([2]) (см. также ([6,7])).
5. Метод (BP, ν) Бернштейна—Рогозинского, класс насыщения которого найден Харшиладзе ([5]).
6. Метод типических средних, класс насыщения которого найден Заманским ([3]) (см. также ([5])).
7. Частный случай метода Рисса $R^{(r,\lambda)}$ при $\lambda_n = n^p$, изученный Альянчичем ([2]).
8. Частный случай метода Вороного ([8]) (W, p_n) при $p_k = n - k + 1$.

Частными случаями нашей теоремы при $p = 2$ являются полученные нами раньше ([7]) результаты, относящиеся к следующим методам суммирования:

9. Метод Абеля $(A, 2)$.
10. Метод Римана (R, r) при любом натуральном r.
11. Метод Валле-Пуссена.
12. Метод Джексона.
13. Метод Джексона — Валле-Пуссена.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
5 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Alexits, Acta Math. Hung., **3**, 29 (1952). [2] S. Aljančić, C. R., **246**, № 18, 2567 (1958). [3] M. Zamansky, Ann. Sci. École Norm. Sup., (3), **66**, 19 (1949); **67**, 161 (1950). [4] J. Favard, J. math. pures et appl., **36**, № 4, 359 (1957). [5] Ф. И. Харшиладзе, ДАН, **122**, № 3, 352 (1958). [6] А. Х. Турецкий, ДАН, **121**, № 6, 980 (1958). [7] А. Х. Турецкий, Докторская диссертация, Минск, 1958. [8] Г. Харди, Расходящиеся ряды, М., 1951.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

В. Б. УВАРОВ

О СВЯЗИ ПОЛИНОМОВ, ОРТОГОНАЛЬНЫХ С РАЗЛИЧНЫМИ ВЕСАМИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 19 I 1959)

Пусть $\{P_n(x)\}$ — система полиномов, ортогональных на интервале (a, b), который может быть и бесконечным, относительно обложения $d\sigma(x)$, т. е.

$$\int_a^b P_n(x)\,P_m(x)\,d\sigma(x) = 0 \text{ при } m \neq n.$$

В § 1 устанавливается связь полиномов $S_n(x)$, ортогональных на интервале (a, b) относительно обложения

$$d\sigma_1(x) = \frac{\prod_{j=1}^{l}(x-\alpha_j)}{\prod_{j=1}^{k}(x-\beta_j)}\,d\sigma(x),$$

с полиномами $P_n(x)$.

Предполагается, что $\int_a^b x^n d\sigma_1(x)$ имеет смысл при любом значении n.

Отметим, что связь полиномов $S_n(x)$ и $P_n(x)$ для частного случая $k = 0$ была установлена Кристоффелем (см. [1]).

В § 2 используется свойство симметрии полиномов в случае, если $d\sigma(x) = d\sigma(-x)$ и $a = -b$, для построения двух новых систем полиномов, ортогональных на интервале $(0, a^2)$ относительно обложений $d\sigma(\sqrt{x})$ и $x\,d\sigma(\sqrt{x})$.

§ 1. Связь полиномов $S_n(x)$ и $P_n(x)$. Пусть все α_j и β_j в выражении для $d\sigma_1(x)$ различны.

Если $n \geqslant k$, то для $S_n(x)$ справедлива следующая формула:

$$S_n(x) = \frac{C_n}{\prod_{j=1}^{l}(x-\alpha_j)} \begin{vmatrix} P_{n-k}(\alpha_1) & \dots & P_{n+l}(\alpha_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ P_{n-k}(\alpha_l) & \dots & P_{n+l}(\alpha_l) \\ Q_{n-k}(\beta_1) & \dots & Q_{n+l}(\beta_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ Q_{n-k}(\beta_k) & \dots & Q_{n+l}(\beta_k) \\ P_{n-k}(x) & \dots & P_{n+l}(x) \end{vmatrix}. \qquad (1)$$

Здесь C_n — нормировочная постоянная,

$$Q_n(x) = \int_a^b \frac{P_n(\zeta)\,d\sigma(\zeta)}{\zeta - x}.$$

Функция $Q_n(x)$ часто встречается в теории ортогональных полиномов и называется функцией 2-го рода. Эта функция удовлетворяет тому же рекуррентному соотношению, что и $P_n(x)$.

При $n < k$ полиномы $S_n(x)$ получаются по формуле:

$$S_n(x) = \frac{C}{\prod_{j=0}^{l}(x-\alpha} \begin{vmatrix} 0 \ldots\ldots 0 & P_0(\alpha_1) \ldots P_{n+l}(\alpha_1) \\ 0 \ldots\ldots 0 & P_0(\alpha_l) \ldots P_{n+l}(\alpha_l) \\ P_0(\beta_1) \ldots P_{k-n-1}(\beta_1) & Q_0(\beta_1) \ldots Q_{n+l}(\beta_1) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ P_0(\beta_k) \ldots P_{k-n-1}(\beta_k) & Q_0(\beta_k) \ldots Q_{n+l}(\beta_k) \\ 0 \ldots\ldots 0 & P_0(x) \ldots P_{n+l}(x) \end{vmatrix}. \qquad (2)$$

Покажем теперь, как строить полиномы $S_n(x)$, когда некоторые из значений α_j или β_j совпадают. Пусть, например, $\alpha_1 = \alpha_2$ и $n \geqslant k$. Построим сначала полиномы $S_n(x)$ при $\alpha_1 \neq \alpha_2$, а затем перейдем к пределу при $\alpha_1 \to \alpha_2$ $\left(\text{нормировочную константу возьмем в виде } C_n = \frac{C'_n}{\alpha_2 - \alpha_1}\right)$. Таким образом, при $\alpha_1 = \alpha_2$ получим:

$$S_n(x) = \lim_{\alpha_2 \to \alpha_1} \frac{C_n(\alpha_2 - \alpha_1)}{\prod_{j=1}^{l}(x-\alpha_j)} \begin{vmatrix} P_{n-k}(\alpha_1) & \ldots & P_{n+l}(\alpha_1) \\ \frac{P_{n-k}(\alpha_2) - P_{n-k}(\alpha_1)}{\alpha_2 - \alpha_1} & \ldots & \frac{P_{n+l}(\alpha_2) - P_{n+l}(\alpha_1)}{\alpha_2 - \alpha_1} \\ P_{n-k}(\alpha_3) & \ldots & P_{n+l}(\alpha_3) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ P_{n-l}(\alpha_l) & \ldots & P_{n+l}(\alpha_l) \\ Q_{n-k}(\beta_1) & \ldots & Q_{n+l}(\beta_1) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ Q_{n-k}(\beta_k) & \ldots & Q_{n+l}(\beta_k) \\ P_{n-k}(x) & \ldots & P_{n+l}(x) \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} P_{n-k}(\alpha_1) \ldots P_{n+l}(\alpha_1) \\ P'_{n-k}(\alpha_1) \ldots P'_{n+l}(\alpha_1) \\ P_{n-k}(\alpha_3) \ldots P_{n+l}(\alpha_3) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ P_{n-k}(\alpha_l) \ldots P_{n+l}(\alpha_l) \\ Q_{n-k}(\beta_1) \ldots Q_{n+l}(\beta_1) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ Q_{n-k}(\beta_k) \ldots Q_{n+l}(\beta_k) \\ P_{n-k}(x) \ldots P_{n+l}(x) \end{vmatrix}.$$

Проводя аналогичные выкладки, можно получить следующий результат: если какие-либо значения α_i и α_j (или β_i и β_j) совпадают, то в детерминанте, определяющем полином $S_n(x)$, на месте j-й строки вместо функций нужно поставить их производные. Если совпадают несколько значений α_i (или β_i), то в детерминанте, кроме строки с первыми производными, должны быть строки со вторыми, третьими и т. д. производными (вплоть до производных, у которых порядок равен числу совпадающих значений α_i (или β_i)).

С помощью формул (1) и (2) легко вывести выражение для функций второго рода

$$T_n(x) = \int_a^b \frac{S_n(\zeta) d\sigma_1(\zeta)}{\zeta - x}.$$

Окончательно получим, что при $n \geqslant k$

$$T_n(x) = \frac{C_n}{\prod\limits_{j=1}^{k}(x-\beta_j)} \begin{vmatrix} P_{n-k}(\alpha_1) & \dots & P_{n+l}(\alpha_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ P_{n-k}(\alpha_l) & \dots & P_{n+l}(\alpha_l) \\ Q_{n-k}(\beta_1) & \dots & Q_{n+l}(\beta_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ Q_{n-k}(\beta_k) & \dots & Q_{n+l}(\beta_k) \\ Q_{n-k}(x) & \dots & Q_{n+l}(x) \end{vmatrix};$$

при $n < k$

$$T_n(x) = \frac{C_n}{\prod\limits_{j=1}^{k}(x-\beta_j)} \begin{vmatrix} 0 & \dots & 0 & P_0(\alpha_1) & \dots & P_{n+l}(\alpha_l) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & P_0(\alpha_l) & \dots & P_{n+l}(\alpha_l) \\ P_0(\beta_1) & \dots & P_{k-n-1}(\beta_1) & Q_0(\beta_1) & \dots & Q_{n+l}(\beta_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_0(\beta_k) & \dots & P_{k-n-1}(\beta_k) & Q_0(\beta_k) & \dots & Q_{n+l}(\beta_k) \\ 0 & \dots & 0 & P_0(x) & \dots & P_{n+l}(x) \end{vmatrix}$$

§ 2. Использование симметрии полиномов для построения новых систем ортогональных полиномов. Пусть $\{P_n(x)\}$ — полиномы, ортогональные на интервале $(-a, a)$ относительно обложения $d\sigma(x)$, причем $d\sigma(x) = d\sigma(-x)$.

Легко показать, что в этом случае

$$P_n(x) = (-1)^n P_n(-x)$$

(см. (1)). Отсюда следует, что $P_{2n}(x) = p_n(x^2)$, $P_{2n+1}(x) = xq_n(x^2)$, где $p_n(x)$ и $q_n(x)$ — некоторые полиномы степени n. Запишем условие ортогональности полиномов P_{2n}:

$$\int_{-a}^{a} P_{2n}(x) P_{2m}(x)\, d\sigma(x) = 0 \quad \text{при } m \neq n.$$

Так как $d\sigma(-x) = d\sigma(x)$, то отсюда следует, что

$$\int_{-a}^{a} P_{2n}(x) P_{2m}(x)\, d\sigma(x) = 2\int_{0}^{a} P_{2n}(x) P_{2m}(x)\, d\sigma(x) =$$

$$= 2\int_{0}^{a} p_n(x^2) p_m(x^2)\, d\sigma(x) = 2\int_{0}^{a^2} p_n(x) p_m(x)\, d\sigma(\sqrt{x}).$$

Следовательно,

$$\int_{0}^{a^2} p_n(x) p_m(x)\, d\sigma(\sqrt{x}) = 0 \quad \text{при } m \neq n,$$

т. е. полиномы $p_n(x)$ являются ортогональными на интервале $(0, a^2)$ относительно обложения $d\sigma(\sqrt{x})$. Аналогично можно показать, что полиномы $q_n(x)$ ортогональны на том же интервале относительно обложения $x\, d\sigma(\sqrt{x})$.

В качестве примера укажем связь полиномов Сонина $P_n(x, c)$, ортогональных на интервале $(-\infty, \infty)$ с весом $\rho(x) = e^{-x^2} |x|^{2c}$ $(c > -1/2)$,

с полиномами Лагерра $L_n^{\lambda}(x)$, ортогональными на интервале $(0, \infty)$ с весом $e^{-x}x^{\lambda}$. Легко получить, что

$$P_{2n}(x, c) = a_n L_n^{c-1/2}(x^2),$$

$$P_{2n+1}(x, c) = b_n x L_n^{c+1/2}(x^2),$$

где a_n и b_n — нормировочные постоянные.

В заключение выражаю благодарность А. Н. Тихонову и А. А. Самарскому за помощь и интерес к работе.

Поступило
13 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Szegö, Am. Math. Coll. Publ., 23, N. Y. (1939). [2] Я. Л. Геронимус, Теория ортогональных многочленов, Л., 1950.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИКА

ХОАНГ ТУЙ (HOÀNG TUY)

К СТРУКТУРЕ ИЗМЕРИМЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 24 I 1959)

§ 1. Поведение измеримой функции $f(x)$ $(0 \leqslant x \leqslant 1)$ в окрестностях точек, где она не имеет асимптотической производной, было изучено В. Ярником (1), Ф. И. Шмидовым (2) и И. Я. Пламенновым (3). По существу, дело здесь сводится к изучению верхней плотности множества $\underset{x}{E}(\lambda, \theta)$, определенного из равенства

$$\underset{x}{E}(\lambda, \theta) = \left\{x' : 0 \leqslant x' \leqslant 1; \quad \left|\frac{f(x') - f(x)}{x' - x} - \lambda\right| < \theta\right\}, \tag{1}$$

для всевозможных значений λ, θ $(\theta > 0)$ и для точек x, образующих множество положительной меры.

Следуя В. Ярнику, назовем λ правым (левым) существенным производным числом от $f(x)$ в точке x, если найдется измеримое множество E с правой (левой) верхней плотностью в точке x, равной 1, и такое, что

$$\lim_{\substack{x' \to x \\ x' \in E}} \frac{f(x') - f(x)}{x' - x} = \lambda. \tag{2}$$

В. Ярник доказал следующие предложения (1):

1) Существует функция $f(x)$, непрерывная на $[0, 1]$, такая, что почти в каждой точке $x \in [0, 1]$

$$\lim_{x' \to x} as \left|\frac{f(x') - f(x)}{x' - x}\right| = +\infty.$$

2) Существует функция $f(x)$, непрерывная на $[0,1]$, такая, что почти в каждой точке $x \in [0,1]$ любое конечное число является ее правым и левым существенным производным числом. Совокупность всех таких функций $f(x)$ образует в пространстве C множество всюду второй категории.

Очевидно, для функции, удовлетворяющей условиям первой теоремы В. Ярника, почти в каждой точке x верхняя плотность множества $\underset{x}{E}(\lambda, \theta)$ равна нулю для всех λ и всех $\theta > 0$. Легко также видеть, что для функции, удовлетворяющей условиям второй теоремы В. Ярника, почти в каждой точке x верхняя плотность множества $\underset{x}{E}(\lambda, \theta)$ равна 1 для всех λ и всех $\theta > 0$.

И. Я. Пламеннов поставил тогда вопрос (3): может ли верхняя плотность множества $\underset{x}{E}(\lambda, \theta)$ для каких-нибудь λ, θ быть промежуточной между 0 и 1 в точках множества положительной меры? Ответ, данный И. Я. Пламенновым, положителен. Оказалось, что существует функция, непрерывная на $[0, 1]$, такая, что почти в каждой точке $x \in [0, 1]$ верх-

няя плотность множества $E(\lambda, \theta)$ равна 1 для $\lambda = 0$, θ произвольного и положительна, но сколь угодно мала для остальных значений λ, если только θ достаточно мало.

Возникает более общий вопрос: какие возможны случаи, кроме случаев, изученных В. Ярником и И. Я. Пламенновым, для структуры множества производных чисел измеримой функции в точках, где асимптотическая производная не существует? Для систематического изучения этого вопроса введем следующую классификацию производных чисел.

Определение 1. Пусть $f(x)$ — измеримая функция на $[0, 1]$. Число λ назовем правым (левым) α-существенным производным числом от $f(x)$ в точке x, если верхняя грань правых (левых) верхних плотностей в точке x всех множеств E, удовлетворяющих условию (2), равна α; α назовем тогда коэффициентом существенности (или просто коэффициентом) производного числа λ. Очевидно, $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$.

α-Существенное производное число при $\alpha = 1$ называется, по В. Ярнику, существенным производным числом, а при $\alpha = 0$ назовем его несущественным производным числом. В промежуточных случаях, когда нас интересует не само точное значение α, а только тот факт, что $0 < \alpha < 1$, будем говорить, что λ является полусущественным производным числом.

По этому определению, для данной функции $f(x)$ в данной точке x любое число λ является правым (левым) α-существенным производным числом при некотором значении α, $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$. Совокупность всех λ, которые являются правыми (левыми) α-существенными производными числами от $f(x)$ в точке x, при фиксированном значении α будем называть правым (левым) α-существенным множеством для $f(x)$ в точке x; причем, когда $\alpha = 1$ или $\alpha = 0$, будем говорить также о существенном или несущественном множестве.

Оказывается, определение 1 вполне эквивалентно следующему, часто более удобному.

Определение 2. Пусть $f(x)$ — измеримая функция на $[0, 1]$. Число λ назовем правым (левым) α-существенным производным числом от $f(x)$ в точке x, если правая (левая верхняя плотность в точке x множества $E(\lambda, \theta)$, определенного из равенства (1), стремится к пределу, равному α, когда θ стремится к нулю.

Это новое определение позволяет различать для несущественных производных чисел два случая:

1) Правая (левая) верхняя плотность множества $E(\lambda, \theta)$ в точке x равна нулю, начиная с некоторого достаточно малого значения θ; в таком случае назовем λ правым (левым) несущественным производным числом в сильном смысле.

2) Правая (левая) верхняя плотность множества $E(\lambda, \theta)$ в точке x стремится к нулю, когда θ стремится к нулю, но остается всегда положительной, каково бы ни было θ. В этом случае назовем λ правым (левым) несущественным производным числом в слабом смысле.

Из результатов В. Ярника и И. Я. Пламеннова следует, что в точках множества положительной меры (даже полной меры) существенное множество для измеримой функции может быть пустым (первая теорема В. Ярника), совпадать с множеством всех действительных чисел (вторая теорема В. Ярника), а также состоять из единственного числа (теорема И. Я. Пламеннова); несущественное множество в сильном смысле может совпадать с множеством всех действительных чисел (первая теорема В. Ярника); несущественное множество в слабом смысле может состоять из всех действительных чисел, за исключением одного (теорема И. Я. Пламеннова).

Следующие теоремы показывают, что возможно и бесчисленное мно-

жество других случаев и дают почти исчерпывающий ответ на поставленный вопрос.

Теорема 1. *Для измеримой функции $f(x)$ в любой точке x:*

1) *правое (левое) существенное множество замкнуто, или, общее, множество всех правых (левых) α-существенных производных чисел с коэффициентами $\alpha \geqslant a$, где a фиксировано, замкнуто;*

2) *правое (левое) полусущественное множество есть множество типа F_σ;*

3) *правое (левое) несущественное множество в сильном смысле открыто;*

4) *правое (левое) несущественное множество в слабом смысле есть множество типа G_δ;*

5) *правое (левое) α-существенное множество при $0 < \alpha < 1$ есть также множество типа G_δ.*

Теорема 2. *Пусть F — произвольное замкнутое множество действительных чисел; G — его дополнение. Существует функция $f(x)$, непрерывная на $[0, 1]$ и такая, что в любой точке $x \in [0, 1]$, кроме, быть может, множества меры нуль, выполняются условия:*

1) *множество F является как правым, так и левым существенным множеством для $f(x)$;*

2) *множество G является как правым, так и левым несущественным множеством для $f(x)$; при этом, если F пусто, то G является несущественным множеством для $f(x)$ обязательно в сильном смысле;*

3) *$f(x)$ не имеет асимптотической производной.*

Теорема 3. *Пусть $\mathfrak{F}$ — произвольное множество действительных чисел типа F; $\mathfrak{G}$ — его дополнение (типа G_δ). Существует функция $f(x)$, непрерывная на $[0, 1]$ и такая, что в любой точке $x \in [0, 1]$, кроме, быть может, множества меры нуль, выполняются условия:*

1) *множество $\mathfrak{F}$ является как правым, так и левым полусущественным множеством для $f(x)$;*

2) *множество $\mathfrak{G}$ является как правым, так и левым несущественным множеством для $f(x)$.*

Теорема 4. *Пусть $\mathfrak{G}$ — произвольное множество действительных чисел типа G_δ; F — произвольное замкнутое множество действительных чисел, содержащее $\mathfrak{G}$; a — произвольное число, $0 < a < 1$. Существует функция $f(x)$, непрерывная на $[0, 1]$ и такая, что в любой точке $x \in [0, 1]$, кроме, быть может, множества меры нуль, выполняются условия:*

1) *множество $\mathfrak{G}$ является как правым, так и левым a-существенным множеством для $f(x)$;*

2) *дополнение множества F является как правым, так и левым несущественным множеством для $f(x)$;*

3) *любое число $\lambda \in F - \mathfrak{G}$ является как правым, так и левым α-существенным производным числом от $f(x)$ с коэффициентом $\alpha = \alpha(\lambda) > a$.*

Таким образом, эти теоремы обобщают первую теорему и первую часть второй теоремы В. Ярника и дают более полный ответ на вопрос, поставленный И. Я. Пламенновым.

§ 2. И. Марцинкевич доказал следующее предложение ([4]):

Пусть дана произвольная последовательность $\{h_n \neq 0\}$, сходящаяся к нулю.

I. *Существует функция $f(x)$, непрерывная на $[0, 1]$ и обладающая следующим свойством:*

(P) *Всякой измеримой функции $\varphi(x)$ на $[0, 1]$, конечной почти всюду, соответствует последовательность $\{h_{n_k}\}$ из $\{h_n\}$ такая, что почти всюду*

$$\lim_{k \to \infty} \frac{f(x + h_{n_k}) - f(x)}{h_{n_k}} = \varphi(x).$$

II. *Совокупность всех непрерывных функций на $[0, 1]$, обладающих свойством* (P), *образует в пространстве C множество всюду второй категории.*

С целью обобщить эту теорему, введем

Определение 3. Пусть дана произвольная последовательность $\{h_n \downarrow 0\}$. Мы говорим, что число λ является правым существенным производным числом от функции $f(x)$ в точке x по последовательности $\{h_n\}$, если найдется такое измеримое множество E, что:

1) $\lim\limits_{\substack{x' \to x \\ x' \in E}} \dfrac{f(x') - f(x)}{x' - x} = \lambda$;

2) $\lim\limits_{n \to \infty} \dfrac{\operatorname{mes} E \cap (x, x + h_n)}{h_n} = 1$;

3) $x + h_n \in E$ для любого n, т. е. $\lim\limits_{n \to \infty} \dfrac{f(x + h_n) - f(x)}{h_n} = \lambda$.

Аналогичным образом определяется левое существенное производное число по последовательности h_n.

Тогда верно следующее обобщение теоремы И. Марцинкевича:

Теорема 5. *Пусть дана произвольная последовательность* $\{h_n \downarrow 0\}$.

I. *Существует функция* $f(x)$, *непрерывная на* $[0, 1]$ *и обладающая следующим свойством*:

(Q) *Всякой измеримой функции* $\varphi(x)$ *на* $[0, 1]$, *конечной почти всюду, соответствует подпоследовательность* $\{h_{n_k}\}$ *из* $\{h_n\}$ *такая, что почти всюду* $\varphi(x)$ *является как правым, так и левым существенным производным числом от* $f(x)$ *по последовательности* $\{h_{n_k}\}$.

II. *Совокупность всех непрерывных функций на* $[0, 1]$, *обладающих свойством* (Q), *образует в пространстве C множество всюду второй категории.*

Из этой теоремы вытекает также, как частный случай, вторая теорема В. Ярника (достаточно применить свойство (Q) к функциям $\varphi_m(x) \equiv \lambda_m$, где $\{\lambda_m\}$ означает произвольное счетное множество, всюду плотное в множестве всех действительных чисел, и учесть, что существенное множество всегда замкнуто).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] V. Jarnik, Fund. Math., **22**, 4 (1934). [2] Ф. И. Шмидов, ДАН, **39**, № 7, 271 (1943). [3] И. Я. Пламеннов, Матем. сборн., **42**, 2, 223 (1957). [4] J. Marcinkiewicz, Fund. Math., **24**, 305 (1935).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МЕХАНИКА

Г. В. УЖИК

СОСТАВНЫЕ БАЛКИ (СТЕРЖНИ) КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ НЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ В МЕСТАХ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ

(Представлено академиком А. А. Благонравовым 30 I 1959)

Как следует из известных решений задач о концентрации напряжений [1,2]), материал, расположенный по наименьшему сечению растянутых пластин с отверстием или с вырезами, находится в условиях двухстороннего растяжения. Эти решения справедливы лишь для двух крайних случаев: 1) для пластин достаточно тонких, когда действительно будет плоское напряженное состояние; 2) для пластин очень большой толщины, при которой выполняется условие плоской деформации: $\sigma_3 = \mu\ (\sigma_1 + \sigma_2)$.

Однако переход от плоского напряженного состояния к плоской деформации не происходит дискретно. По мере увеличения толщины пластин можно ожидать соответственного постепенного и все большего уменьшения (ограничения) одной из компонент деформаций (при стремлении ее к нулю) и одновременного соответственного все большего увеличения третьего главного напряжения. Таким образом, увеличение толщины растягиваемых или изгибаемых пластин с отверстием или с вырезами должно сопровождаться соответственным переходом от преобладающего плоского напряженного состояния к преобладающему трехмерному неравномерному растяжению.

При какой толщине пластин трехмерное растяжение становится уже заметным? Известны весьма немногочисленные попытки решения этой задачи ([3,4]). Они указывают на то, что уже при сравнительно небольшой толщине пластин с отверстием или с вырезами напряженное состояние становится трехмерным.

Об увеличении интенсивности трехмерного растяжения в зоне концентрации напряжений при увеличении толщины стержней или ширины сечения пластин косвенно можно судить по наличию и размерам зоны хрупких участков на поверхности разрушения ([5]). С целью выяснения этого вопроса нами были проведены следующие опыты:

1. Из нормализованной стали 45 были приготовлены стержни с одинаковой шириной (16 мм) и с различной толщиной: 1; 3; 5; 7,5; 10; 15; 20; 24 мм; на каждый стержень с левой и правой сторон наносили глубокие выточки одинаковой для всех глубин ($t = 3{,}7$ мм) и кривизны ($\rho = 0{,}3$ мм). После разрыва заметные включения хрупких участков были обнаружены на поверхности разрушения стержней, начиная с толщины 5 мм. При увеличении толщины до 10 мм, когда она стала равной ширине наименьшего сечения, зона хрупкого разрушения занимала немногим больше половины всей поверхности разрушения. При дальнейшем же увеличении толщины до 15 мм хрупкая зона распространилась почти по всей поверхности разрушения ([6]). Эти наблюдения свидетельствуют о быстром увеличении интенсивности трехмерного растяжения при сравнительно небольшом увеличении толщины. Они подтверждаются также результатами экспериментального изучения напряженного и деформированного состояний стержней в аналогичных случаях ([7,8]).

2. На рис. 1 приведены диаграммы изгиба пластин (сталь 45) с односторонним надрезом, имеющих различную ширину сечения при одинаковой высоте (например, 10×10; 10×5; 10×2,5; 50×12,5; 50×50 и т. д.); размеры надрезов изменялись пропорционально высотам; на образцах с высотой сечения 10 мм глубина надреза $t = 2$ мм, радиус кривизны $\rho = 1{,}0$ мм. При уменьшении ширины сечения для всех образцов, имеющих одинаковую высоту, размеры надрезов оставались неизменными ([6,9]).

Внезапный сброс нагрузки в момент достижения ею максимума на диаграмме изгиба является надежным признаком хрупкого разрушения. Как видно на рис. 1, в данном случае (т. е. применительно к данному материалу, кривизне надрезов и размерам образцов) такой сброс нагрузки и, следова-

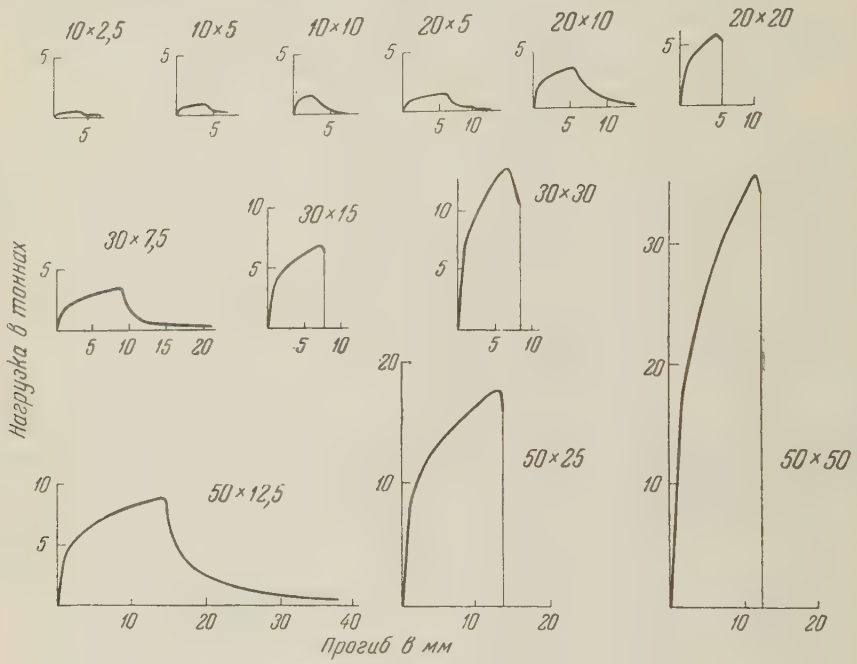


Рис. 1. Диаграммы изгиба образцов (сталь 45) с надрезами (+20°).

тельно, хрупкое разрушение наблюдались лишь после того, как ширина пластин увеличивалась до 15 мм и более. Очевидно ([1, 3-7]), что минимальная толщина пластин, начиная с которой будет происходить хрупкое разрушение, зависит от размеров надреза и состояния (сопротивления) материала. Так например, в исследовании ([6]) она оказалась равной 8—10 мм.

Результаты, приведенные на рис. 1, позволяют сделать вывод о том, что в тех случаях, когда ширина сечения в окрестности концентратора напряжений достигает критической величины, начиная с которой и при дальнейшем ее увеличении неизбежно хрупкое разрушение, его можно предотвратить и тем самым увеличить несущую способность этого сечения; для этого необходимо лишь заменить сплошное сечение на составное с теми же размерами, составленное из отдельных элементов по ширине с небольшим зазором между ними. При этом ширина каждого из элементов, составляющих сечение, должна быть выбрана из условия, чтобы его разрушение в отдельности не было хрупким (т. е. с достаточно малой интенсивностью трехмерного растяжения около концентратора напряжений).

Так например, в соответствии с результатами, приведенными на рис. 1, чтобы предотвратить хрупкое разрушение необходимо сплошное сечение

×50 заменить составным из 4 элементов по ширине с размерами 50 × 12,5 (где $h = 50$ — высота сечения, и $b = 12{,}5$ мм — ширина элемента се-ния), или вместо сплошного 30×15 взять составное сечение из 2 элементов размерами 30×7,5, и т. д.

О том, что составное сечение действительно предотвращает хрупкое раз-гшение и увеличивает несущую способность (работу деформации и разру-ения), свидетельствуют зультаты, приведенные рис. 2.

В предложении, сделан-м исходя совершенно из ых предпосылок, было изнано, что образцы, ставленные из элементов ширине, не имеют пре-муществ в сравнении со лошными образцами ([10], р. 215), а преимущества, олученные составлением разцов из отдельных пла-ин, расположенных по ысот , выявляются отчет-ивее при использовании адких пластин, которые имеют надрезов или угих ослаблений, вызыва-щих резкую концентра-ию напряжений (там же, р. 223).

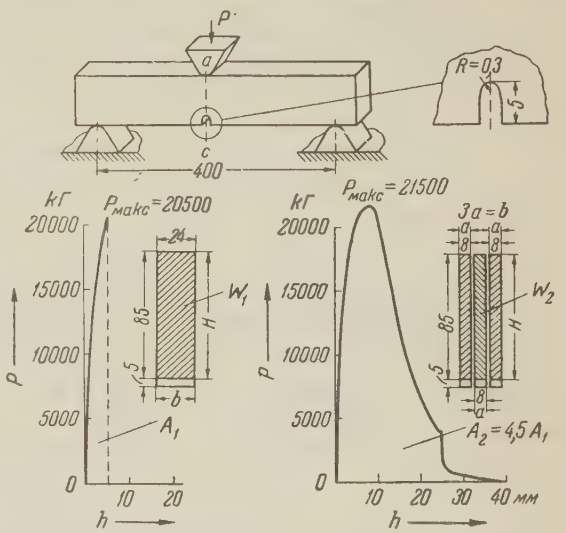


Рис. 2. Диаграммы изгиба сплошного и составного образцов с одинаковым концентратором напряжений. Поверхность мгновенного хрупкого разрушения сплошного образца — светло-серая, кристаллическая. Разрушение составных образцов замедленное, произошло под углом, близким к 45°, поверхность матовая, характерная для вязкого разрушения $W_1 = W_2 = {}^1/_6\, bH^2$

В заключение укажем, го использование состав-ых (по ширине) сечений, правдываемое прежде все-о при наличии концентрации напряжений, может оказаться особенно ффективным в конструкциях, работающих не только при статических ли ударных нагрузках, но также и при переменных нагрузках с симметрией циклов. В этом случае составные сечения предотвратят ласность мгновенного хрупкого разрушения элементов конструкций, оторое может вызвать случайная значительная перегрузка в самой ран-ей стадии усталостного разрушения.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Нейбер, Концентрация напряжений, 1947. [2] Г. Н. Савин, Концентра-я напряжений около отверстий, 1951. [3] E. Sternberg, M. Sadowsky, J. ppl. Mech., № 1 (1949). [4] Н. А. Форсман, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1958). Г. В. Ужик, Сопротивление отрыву и прочность металлов, Изд. АН СССР, 1950. G. V. Uzhik, M. J. Galperin, A. A. Zooykowa, Simposium on Large tigue Testing Mashines and their Results ASTM, Spec. Publ., № 219, 1958. В. С. Жуковский, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1957); № 5 (1958). [8] Б. П. Киш-ин, Концентрация напряжений при плоской деформации и разрушение в брусе с глубо-ми вырезами, Кандидатская диссертация, 1956. [9] Г. В. Ужик, Прочность металлов машиностроении, 1958. [10] Г. И. Погодин-Алексеев, Свойства металлов при арном нагружении, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. С. АРЖАНЫХ

ОБ ОДНОМ АЛГОРИФМЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 I 1959)

§ 1. Необходимость алгорифма. Методы решения задач классической и в квантовой механике различны. Это различие связано прежде всего с тем, что в первом случае необходимо интегрировать уравнение в частных производных Гамильтона — Якоби (первого порядка)

$$\frac{\partial w}{\partial t} + H\left(t,\ q_1, \ldots,\ q_n,\ \frac{\partial w}{\partial q_1}, \ldots,\ \frac{\partial w}{\partial q_n}\right) = 0, \qquad (1)$$

во втором — уравнение Шредингера (второго порядка)

$$\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{H}\right)\Psi = 0. \qquad (2)$$

Оператор $\mathcal{H}$ был построен Шредингером для нерелятивистского движения ([1], [2]), а в релятивистском случае правило Шредингера дает уравнение другого типа (со вторыми производными по времени ([3])). Метод Дирака ([3-5]), применимый лишь для одной частицы, приводит к системе уравнений типа (2). Другие способы дают в релятивистском случае еще более сложные уравнения. Таким образом, давно стоит вопрос ([4]) о структуре оператора $\mathcal{H}$ в релятивистском случае. Квантовая механика для своего дальнейшего развития существенно нуждается в таком универсальном алгорифме, который во всех случаях позволяет построить оператор $\mathcal{H}$ уравнения (2) по функции W уравнения (1). Удобнее поставить вопрос шире — о построении универсального алгорифма, который при одной реализации дает уравнение классической механики, а при другой реализации дает уравнение квантовой механики. Этим достигается синтез между механиками классической и квантовой, так как ясно, в чем состоит отличие и связь между уравнениями (1) и (2) (диалектический синтез). Ниже такой алгорифм указан.

§ 2. Алгорифм. Построим оператор K над функциями $\Omega\ (t, w,\ q_1, \ldots, q_n)$ некоторого семейства ($\Omega \in C^1$ для классической механики, $\Omega \in C^2$ для механики квантовой), обладающий следующим свойством: при реализации одних условий, связанных с оператором K, должны получиться уравнения классической механики, а при реализации других условий должно получиться уравнение (2).

Положим для краткости

$$T = \partial\Omega/\partial t, \quad W = \partial\Omega/\partial w, \quad Q_\nu = \partial\Omega/\partial q_\nu$$

возьмем оператор K в виде

$$K(\Omega) \equiv -TW + W^2 H\left(t,\ q_1, \ldots,\ q_n, -\frac{Q_1}{W}, \ldots, -\frac{Q_n}{W}\right). \qquad (3)$$

Затем с помощью этого оператора построим функционал

$$I(\Omega) \equiv \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{w_1}^{w_2} dw \int_{(Q)} K(\Omega)\, dQ, \tag{4}$$

где (Q) — конфигурационное пространство отнесения,

$$dQ = g(q_1, \ldots, q_n)\, dq_1 \ldots dq_n.$$

Наш алгорифм состоит в следующем:
Для классической механики реализуются условия

$$K(\Omega) = 0, \quad \Omega(t, w, q_1, \ldots, q_n) = 0, \tag{5}$$

а для квантовой механики реализуются условия

$$\delta I = 0, \quad \Omega = \Psi(t, q_1, \ldots, q_n) \exp\left(-\frac{iw}{h}\right). \tag{6}$$

Уравнение Гамильтона — Якоби эквивалентно условиям (5), *а уравнение* (2) *совпадает с условием экстремальности функционала* I *при наличии периодичности с периодом* $2\pi h$ *относительно действия* w.

Первая часть реализуется просто: из уравнения $\Omega = 0$ находим $T + W w_t = 0$, $Q_\nu + W w_{q_\nu} = 0$ и подставляем эти значения T и Q_ν в уравнение $K = 0$. После сокращения на W^2 получим уравнение (1). Его характеристики совпадают с каноническими уравнениями Гамильтона, а из этих уравнений следуют уравнения движения в форме Лагранжа.

Для реализации второй части составим условие экстремальности I:

$$-\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial w}\left(-T + 2WH + \sum_{\nu=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial p_\nu} Q_\nu\right) - \frac{1}{g} \sum_{\nu=1}^{n} \frac{\partial}{\partial q_\nu}\left(gW \frac{\partial H}{\partial p_\nu}\right) = 0 \tag{7}$$

и выполним подстановку $\Omega = \Psi \exp(-iw/h)$. Тогда получим уравнение (2), где оператор $\mathcal{H}$ имеет следующую структуру:

$$\mathcal{H} = H - \frac{1}{2} \sum_\nu p_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu} + \frac{h}{2gi\Psi} \sum_\nu \frac{\partial}{\partial q_\nu}\left(g\Psi \frac{\partial H}{\partial p_\nu}\right), \tag{8}$$

$$p_\nu = \frac{h}{i} \frac{\partial \ln \Psi}{\partial q_\nu}, \quad \nu = 1, 2, \ldots, n,$$

или в развернутом виде

$$\mathcal{H} = H - \frac{1}{2} \sum_\nu \sum_\mu \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial p_\mu} p_\nu p_\mu + \frac{h}{2i} \sum_\nu \frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu \partial p_\nu} +$$

$$+ \frac{h}{2i} \sum_\nu \frac{\partial \ln g}{\partial q_\nu} - \frac{\partial H}{\partial p_\nu} - \frac{h^2}{2} \sum_\nu \sum_\mu \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial p_\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_\nu \partial q_\mu}. \tag{9}$$

Пользуясь этими формулами, легко показать, что для системы, имеющей классическую функцию Гамильтона, поверхность слабого разрыва (характеристическая поверхность уравнения (7)) определяется как раз условиями (5). Следовательно, бихарактеристики уравнения (7) (лучи) совпадают с траекториями классической механики.

§ 3. Примеры. Для иллюстрации универсальности указанного алгорифма рассмотрим некоторые примеры, причем из большого числа возможных систем выберем такие, которые имеют самостоятельный интерес (примеры 2 и 3), и покажем, что наш способ дает, в частности, и уравнение Шредингера.

1. Уравнение Шредингера. Пусть $g = 1$ (декартовы координаты)

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi.$$

Вычислим оператор $\mathcal{H}$ по формуле (8). Имеем:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{m}\left(p - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right),$$

$$\left(\mathbf{p}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}\right) = \frac{1}{m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + \frac{e}{cm}\left(\mathbf{A}, \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right),$$

$$H = \frac{1}{2}\left(\mathbf{p}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}\right) = e\varphi - \frac{e}{2cm}\left(\mathbf{A}, \frac{h}{i}\frac{\nabla\Psi}{\Psi} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right),$$

$$\operatorname{div}\Psi\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \frac{h}{mi}\nabla^2\Psi - \frac{e}{mc}\Psi\operatorname{div}\mathbf{A} - \frac{e}{mc}(\mathbf{A}, \nabla\Psi).$$

Отсюда следует, что $\mathcal{H}$ есть оператор Шредингера ([1,2]).

В общем нерелятивистском случае, когда

$$H = \frac{1}{2}\sum_\nu\sum_\mu G_{\nu\mu}p_\nu p_\mu + \sum_\nu G_\nu p_\nu + G,$$

применяя формулу (9), получаем оператор Шредингера в криволинейных координатах ([5]).

2. Релятивистское уравнение. Пусть

$$H = \sum_\nu m_\nu c^2\left[1 + \frac{1}{m_\nu^2 c^2}\left(\mathbf{p}_\nu - \frac{e_\nu}{c}\mathbf{A}_\nu\right)^2\right]^{1/2} + V.$$

Будем вычислять $\mathcal{H}$ по формуле (8). Имеем:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_\nu} = \frac{1}{m_\nu}\frac{\mathbf{p}_\nu - \frac{e_\nu}{c}\mathbf{A}_\nu}{R_\nu},$$

$$R_\nu = \left[1 + \frac{1}{m_\nu^2 c^2}\left(\mathbf{p}_\nu - \frac{e_\nu}{c}\mathbf{A}_\nu\right)^2\right]^{1/2},$$

$$H = \frac{1}{2}\sum_\nu\left(\mathbf{p}_\nu\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_\nu}\right) = \sum_\nu\frac{m_\nu c^2}{2}\left(R_\nu + \frac{1}{R_\nu}\right) - \frac{1}{2c}\sum_\nu\frac{e_\nu}{M_\nu}\left(\mathbf{A}_\nu\mathbf{p}_\nu - \frac{e_\nu}{c}\mathbf{A}_\nu\right),$$

$$M_\nu = m_\nu R_\nu = m_\nu\sqrt{1 - \Lambda_\nu^2\mathbf{u}_\nu^2}, \quad \Lambda_\nu = \frac{h}{m_\nu c},$$

$$\mathbf{u}_\nu = \nabla_\nu\ln\Psi - \frac{e_\nu i}{hc}\mathbf{A}_\nu.$$

Затем вычисляем $\sum_\nu \operatorname{div}_\nu(\Psi\,\partial H/\partial \mathbf{p}_\nu)$ и находим

$$\mathcal{H} = V + \sum_\nu\frac{m_\nu c^2}{2}\left(R_\nu + \frac{1}{R_\nu}\right) + \frac{1}{2c^2}\sum_\nu\frac{e_\nu^2}{M_\nu}\mathbf{A}_\nu^2 + \frac{h^2}{2}\sum_\nu\frac{1}{M_\nu}(\nabla_\nu\ln R_\nu, \mathbf{u}_\nu) -$$
$$- \frac{h}{2ci}\sum_\nu\frac{e_\nu}{M_\nu}\operatorname{div}_\nu\mathbf{A}_\nu - \frac{h}{ci}\sum_\nu\frac{e_\nu}{M_\nu}(\mathbf{A}_\nu, \nabla_\nu) - \frac{h^2}{2}\sum_\nu\frac{1}{M_\nu}\nabla_\nu^2. \qquad (10)$$

Оператор (10) можно преобразовать к более компактному виду, как было указано ([6]) для одной частицы. Если $\Lambda_\nu \to 0$, то оператор (10) обращается в оператор Шредингера.

3. Система взаимодействующих частиц. В релятивистском приближении кинетический потенциал вычислен (см. [7]). С той же точностью можно вычислить функцию

$$H = H_0 + \sum_{\nu} G_{\nu} p_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} G_{\nu\mu} p_{\nu} p_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu, \lambda, \varkappa} G_{\nu\mu\lambda} p_{\nu} p_{\mu} p_{\lambda} p_{\varkappa},$$

а затем по формуле (9) и оператор $\mathcal{H}$, который представляется в виде

$$\mathcal{H} = H_0 = \frac{h}{i} \mathcal{H}_1 + \left(\frac{h}{i}\right)^2 \mathcal{H}_2 + \left(\frac{h}{i}\right)^4 \mathcal{H}_4, \tag{11}$$

где

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\nu} (G_{\nu} \partial_{\nu} + G_{\nu}^{\cdot\nu}), \quad \partial_{\nu} = \frac{\partial}{\partial q_{\nu}}, \quad G_{\nu}^{\cdot\nu} = \xi_{\nu} G_{\nu},$$

$$\xi_{\nu} = \frac{1}{2} (\partial_{\nu} \ln g + \partial_{\nu}), \quad \xi_{\nu} G_{\nu\mu} = G_{\nu\mu}^{\cdot\nu},$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} (G_{\nu\mu} \partial_{\nu} \partial_{\mu} + G_{\nu\mu}^{\cdot\nu} + G_{\mu\nu}^{\cdot\mu}),$$

$$\mathcal{H}_4 = \frac{1}{4} \sum_{\nu, \mu, \lambda, \varkappa} [3 G_{\nu\mu\lambda\varkappa} (\pi_{\nu} \pi_{\mu} \partial_{\lambda} \partial_{\varkappa} + \pi_{\lambda} \pi_{\varkappa} \partial_{\nu} \partial_{\mu}) +$$

$$+ \pi_{\lambda} \pi_{\mu} (G_{\nu\mu\lambda\varkappa}^{\cdot\nu, \varkappa} \partial_{\nu} + G_{\nu\mu\lambda\varkappa}^{\cdot\varkappa, \nu} \partial_{\varkappa}) + \pi_{\nu} \pi_{\varkappa} (G_{\nu\mu\lambda\varkappa}^{\cdot\mu, \lambda} \partial_{\mu} + G_{\nu\mu\lambda\varkappa}^{\cdot\lambda, \mu} \partial_{\lambda})],$$

$$\pi_{\nu} = \partial_{\nu} \ln \Psi, \quad G_{\nu\mu\lambda\varkappa}^{\cdot\nu, \mu} = \xi_{\nu} G_{\nu\mu\lambda\varkappa} - 5 \pi_{\mu} G_{\nu\mu\lambda\varkappa}.$$

Среднеазиатский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
27 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, М., 1949. [2] Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1947. [3] Г. Вентцель, Введение в квантовую теорию волновых полей, М., 1947. [4] А. Соколов, Д. Иваненко, Квантовая теория поля, М., 1952. [5] В. Паули, Общие принципы волновой механики, М., 1947. [6] И. С. Аржаных, Усп. матем. наук, **11**, в. 5 (1956). [7] В. А. Фок, Теория пространства, времени и тяготения, М., 1955.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Н. ГОВОРУН

НТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ АНТЕННЫ — ТЕЛА ВРАЩЕНИЯ С ИМПЕДАНСНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 21 I 1959)

Получены уравнения первого и второго рода для плотности электри-ского тока в антенне с импедансной поверхностью, находящейся в бес-нечном пространстве. Возбуждение берется в виде произвольного внеш-его поля, падающего на антенну. На поверхности задана зависимость ежду тангенциальными составляющими полного электрического и маг-итного векторов в виде $\mathbf{E}_\text{п} = \zeta[\mathbf{n}\mathbf{H}_\text{п}]$, где $\zeta = \begin{pmatrix}\zeta_1 & 0\\ 0 & \zeta_2\end{pmatrix}$, а $\mathbf{n}$ — нормаль поверхности антенны S. В частном случае это может быть сильно про-дящая поверхность, на которой пишется краевое условие Леонтовича.

§ 1. Уравнения второго рода. Умножая векторно формулу греттона — Чу (см. [1], стр. 410) для магнитного вектора поля на рмаль к антенне, мы получаем интегральное соотношение для плотности ектрического тока

$$-\mathbf{j}(M) = \frac{1}{2\pi}\int_S \{i\omega\varepsilon[\mathbf{n}(M)[\mathbf{n}(N)\mathbf{E}(N)]]\psi - [\mathbf{n}(M)[\mathbf{j}(N)\operatorname{grad}'\psi]] - \\ -(\mathbf{n}(N)\mathbf{H}(N))[\mathbf{n}(M)\operatorname{grad}'\psi]\}\,ds. \qquad (1)$$

истема координат цилиндрическая; $M(z, \rho, \varphi)$ — точка наблюдения; (z', ρ', φ') — точка интегрирования; $\mathbf{n}(M) = \{\cos\theta, \sin\theta, 0\}$; $\mathbf{n}(N) = \{\cos\theta', \sin\theta', 0\}$ — внешние нормали к поверхности S в точках M и N; и θ' — углы между нормалями и ссью z; $\mathbf{j}(M) = [\mathbf{n}(M)\mathbf{H}(M)]$; $\psi = e^{ikr}/r$; $= \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho'\cos\beta + (z-z')^2}$; $\beta = \varphi - \varphi'$; $\operatorname{grad}'\psi$ — градиент от $\psi(M, N)$ переменной точке N; $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ — искомое поле.

Используя условие импедансности $\mathbf{E}_\text{п} = \zeta[\mathbf{n}\mathbf{H}_\text{п}]$, уравнение Максвелла $= \frac{1}{i\omega\mu}[\nabla\mathbf{E}]$, а также вводя в качестве переменной длину дуги образую-ей антенны (l для точки M и l' для точки M), получаем

$$\mathbf{E}_t = -\mathbf{E}_b - \zeta[\mathbf{n}\mathbf{H}_b] + \zeta\mathbf{j},$$

$$(\mathbf{n}(N)\mathbf{H}(N)) = \frac{\mathbf{n}(N)[\nabla\mathbf{E}(N)]}{i\omega\mu} =$$

$$= \frac{1}{i\omega\mu}\left[\left(-\frac{\partial E'_{\tau b}}{\rho'\partial\varphi'} + \frac{\partial E'_{\varphi b}}{\partial l'} - \frac{\cos\theta'}{\rho'}E'_{\varphi b}\right) + \left(\frac{\zeta_1\partial j_1}{\rho'\partial\varphi} - \zeta_2\frac{\partial j_2}{\partial l'} + \zeta_2\frac{\cos\theta'}{\rho'}j_2\right)\right], \qquad (2)$$

е

$$E'_{\tau b} = E_{\tau b} - \zeta_1 H_{\varphi b}, \quad E'_{\varphi b} = E_{\varphi b} - \zeta_2 H_{\tau b}, \quad H_{\varphi b} = (\vec{\varphi}\mathbf{H}_b), \quad H_{\tau b} = (\vec{\tau}\mathbf{H}_b),$$

$$E_{\varphi b} = (\vec{\varphi}\mathbf{E}_b), \quad E_{\tau b} = (\vec{\tau}\mathbf{E}_b), \quad \vec{\tau} = \{\sin\theta', -\cos\theta', 0\}; \quad \vec{\varphi} = \{0, 0, 1\}.$$

$\mathbf{H}_b$ — внешнее возбуждающее поле; $\mathbf{H} + \mathbf{H}_b = \mathbf{H}_\text{п}$, $\mathbf{E} + \mathbf{E}_b = \mathbf{E}_\text{п}$ — полное ле.

Далее, умножая (1) скалярно на $\vec{\tau}$ и на $\vec{\varphi}$ и подставляя при этом (2) (1), получаем систему интегро-дифференциальных уравнений для мери-

диальной $j_1 = j_1(l, \varphi) = (\vec{\tau j})$ и азимутальной $j_2 = j_2(l, \varphi) = (\vec{\varphi j})$ составляющих плотности тока

$$j_\sigma = \frac{1}{2\pi}\int_S \left\{ \sum_{\varkappa=1}^{2} (K_{\sigma\varkappa} + k_{\sigma\varkappa}\zeta_\varkappa)\, j_\varkappa + \alpha_\sigma \left(\frac{\zeta_1 \partial j_1}{\rho' \partial \varphi'} - \zeta_2 \frac{\partial j_2}{\partial l'} \right) \right\} ds + 2 j_{b\sigma} \quad (\sigma = 1,2), \tag{3}$$

где

$$K_{11} = -\cos\theta' \cos\beta \frac{\partial \psi}{\partial z} - \sin\theta' \frac{\partial \psi}{\partial \rho}, \quad K_{12} = \sin\beta \frac{\partial \psi}{\partial z'},$$

$$K_{21} = \cos\theta \sin\beta \left(\sin\theta' \frac{\partial \psi}{\partial \rho'} + \cos\theta' \frac{\partial \psi}{\partial z'} \right) + (\sin\theta \cos\theta' - \sin\theta' \cos\theta \cos\beta) \frac{1}{\rho'} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi'},$$

$$K_{22} = \cos\theta \cos\beta \frac{\partial \psi}{\partial z'} + \sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \rho'}, \tag{4}$$

$$k_{11} = i\omega\varepsilon\psi\cos\beta, \quad k_{12} = i\omega\varepsilon\psi\cos\theta'\sin\beta + \frac{\cos\theta'}{\rho'}\alpha_1, \quad k_{21} = i\omega\varepsilon\psi\cos\theta\sin\beta,$$

$$k_{22} = i\omega\varepsilon(\sin\theta\sin\theta' + \cos\theta\cos\theta'\cos\beta)\psi + \frac{\cos\theta'}{\rho'}\alpha_2,$$

$$\alpha_1 = -\frac{1}{i\omega\mu\rho}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}, \quad \alpha_2 = \left(\sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial z} - \cos\theta \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) \frac{1}{i\omega\mu},$$

$$j_{b1} = -\frac{1}{4\pi}\int_S \left\{ k_{11} E'_{\tau b} + k_{12} E'_{\varphi b} + \alpha_1 \left(\frac{\partial E'_{\tau b}}{\rho' \partial \varphi'} - \frac{\partial E'_{\varphi b}}{\partial l'} \right) \right\} ds,$$

$$j_{b2} = -\frac{1}{4\pi}\int_S \left\{ k_{21} E'_{\tau b} + k_{22} E'_{\varphi b} + \alpha_2 \left(\frac{\partial E'_{\tau b}}{\rho' \partial \varphi'} - \frac{\partial E'_{\varphi b}}{\partial l'} \right) \right\} ds. \tag{5}$$

Пользуясь периодичностью по φ и φ' выражений, входящих в (3), (4), (5), разлагаем их в ряды Фурье и получаем системы уравнений для отдельных гармоник плотностей тока

$$j_\sigma^{(n)}(l) = \int_L \left\{ \sum_{\varkappa=1}^{2} (K_{\sigma\varkappa}^{(n)} + k_{\sigma\varkappa}^{(n)}\zeta_\varkappa)\, j_\varkappa^{(n)}(l') + \right.$$

$$\left. + \alpha_\sigma^{(n)} \left[\zeta_1 i n j_1^{(n)}(l') - \zeta_2 \frac{\partial j_2^{(n)}(l')}{\partial l'} \right] \right\} \rho'\, dl' + 2 j_{b\sigma}^{(n)}, \tag{6}$$

где величины $j_\sigma^{(n)}$, $K_{\sigma\varkappa}^{(n)}$ и т. д. с индексом n являются коэффициентами разложения в ряды Фурье соответственных величин без индексов в (3), (4), (5):

$$j_\sigma^{(n)}(l) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} j_\sigma(l, \varphi)\, e^{-in\varphi} d\varphi, \quad K_{\sigma\varkappa}^{(n)} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} K_{\sigma\varkappa}(l, l', \varphi - \varphi')\, e^{-in\beta}\, d\beta$$

и т. д.

Уравнения (6) отличаются от уравнений для идеально проводящей антенны ([5]) наличием ядер $k_{\sigma\varkappa}^{(n)}$ и $\alpha_\sigma^{(n)}$, учитывающих импедансность поверхности, и переходят в них при $\zeta_\varkappa = 0$. Решение (6), как и в ([5]), может быть получено численным способом. При малых $\zeta_\varkappa$ решение можно искать в виде ряда по $\zeta_\varkappa$, при этом коэффициенты разложения находятся последовательно из уравнений для идеально проводящей антенны ($\zeta_\varkappa = 0$) с соответственно измененными правыми частями. Для осесимметричного возбуждения ($n = 0$) система уравнений (6) распадается (как и при $\zeta_\varkappa = 0$) на два отдельных уравнения для $j_1^{(0)}$ и $j_2^{(0)}$:

$$j_1^{(0)}(l) = \int_L (K_{11}^{(0)} + \zeta_1 k_{11}^{(0)})\, j_1^{(0)}(l')\, \rho'\, dl' + 2 j_{b1}^{(0)},$$

$$j_2^{(0)}(l) = \int_L \left\{ (K_{22}^{(0)} + \zeta_2 k_{22}^{(0)})\, j_2^{(0)}(l') - \zeta_2 \alpha_2^{(0)} \frac{\partial j_2^{(0)}}{\partial l'} \right\} \rho'\, dl' + 2 j_{b2}^{(0)}.$$

§ 2. Уравнения первого рода. Задачу о нахождении тока ожно полностью решить, используя системы уравнений (6), однако это ребует довольно большого объема вычислений, так как при нахождении дер $K_{\sigma\varkappa}^{(n)}$, $k_{\sigma\varkappa}^{(n)}$, $\alpha_\sigma^{(n)}$ и правых частей приходится численно интегрировать о азимутальному углу. Ниже мы получаем интегральные уравнения пер-ого рода для нулевой и первой гармоник плотности тока с ядрами, не ависящими от азимутального угла. В качестве исходного уравнения пер-ого рода мы берем формулу Стреттона — Чу для выражения магнитного ектора вне поверхности антенны. Рассматриваются M, лежащие в обла-и G внутри поверхности S. Тогда $\mathbf{H}(M) = 0$, и мы имеем:

$$\int_S \{i\omega\varepsilon\psi\,[\mathbf{n}(N)\,\mathbf{E}(N)] - [[\mathbf{n}(N)\,\mathbf{H}(N)]\,\mathrm{grad}'\,\psi] - (\mathbf{n}(N)\,\mathbf{H}(N))\,\mathrm{grad}'\,\psi\}\,ds = 0, \quad M \in G. \tag{7}$$

Формально, проделав с формулой (7) те же выкладки, что и в § 1 ри выводе уравнений второго рода, получим систему уравнений первого ода в виде

$$\frac{1}{2\pi}\int_S \left\{\sum_{\varkappa=1}^{2}(K_{\sigma\varkappa} + k_{\sigma\varkappa}\zeta_\varkappa)\,j_\varkappa + \alpha_\sigma\left(\frac{\zeta_1\partial j_1}{\rho'\partial\varphi'} - \zeta_2\frac{\partial j_2}{\partial l'}\right)\right\} ds + 2j_{b\sigma} = 0, \quad M \in G\ (\sigma = 1, 2), \tag{8}$$

е $K_{\sigma\varkappa}$, $k_{\sigma\varkappa}$, α_σ, $j_{b\sigma}$ даются формулами (4) и (5). При этом θ рассматри-ется как произвольный параметр. Далее выбираем внешнее поле в виде

$$E'_{\tau b}(l',\ \varphi') = E'_{\tau 0}(l') + E'_{\tau s}(l')\sin\varphi' + E'_{\tau c}(l')\cos\varphi',$$
$$E'_{\varphi b}(l',\ \varphi') = E'_{\varphi 0}(l') + E'_{\varphi s}(l')\sin\varphi' + E'_{\varphi c}(l')\cos\varphi'. \tag{9}$$

Решение уравнения (8) ищем в том же виде

$$j_1(l',\ \varphi') = j_1^{(0)} + j_{1s}^{(1)}\sin\varphi' + j_{1c}^{(1)}\cos\varphi',$$
$$j_2(l',\ \varphi') = j_2^{(0)} + j_{2s}^{(1)}\sin\varphi' + j_{2c}^{(1)}\cos\varphi'. \tag{10}$$

Подставляем (9) и (10) в (8) и требуем выполнения (8) в точках, на-дящихся на оси z ($\rho = 0$). Интегрируя (8) по φ' и собирая члены с $\sin\varphi$ $\cos\varphi$, получаем систему уравнений для $j_2^{(0)}$, $j_{2s}^{(1)}$, $j_{2c}^{(1)}$, $j_{1s}^{(1)}$, $j_{1c}^{(1)}$, которая сле сложения отдельных уравнений друг с другом и вычитания их мо-ет быть записана в виде

$$\int_L \left\{\left[\frac{\partial\psi}{\partial\rho'} + \zeta_2\left(i\omega\varepsilon\psi\sin\theta' + \frac{\cos\theta'}{i\omega\mu\rho'}\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)\right] j_2^{(0)} - \zeta_2\frac{1}{i\omega\mu}\frac{\partial\psi}{\partial z}\frac{\partial j_2^{(0)}}{\partial l'}\right\}\rho'\,dl' = 2j_{\varphi b}^{(0)},$$

$$\int_L \left(\frac{\partial\psi}{\partial z} + \zeta_2 i\omega\varepsilon\psi\cos\theta'\right) j_{2m}^{(1)}\rho'\,dl' = 2j_{\varphi bm} \quad (m = s \text{ или } m = c), \tag{11}$$

$$\int_L \left\{\left(\cos\theta'\frac{\partial\psi}{\partial z'} + \sin\theta'\frac{\partial\psi}{\partial\rho'} + \zeta_1 i\omega\varepsilon\psi\right) j_{1m}^{(1)} -$$

$$- \frac{1}{i\omega\mu}\frac{\partial\psi}{\partial\rho'}\times\left[\frac{\zeta_1 j_{1m}^{(1)}}{\rho'} + \lambda\zeta_2\left(\frac{\partial j_{2n}^{(1)}}{\partial l'} - \frac{\cos\theta'}{\rho'}\,j_{2n}^{(1)}\right)\right]\rho'\right\} dl' = 2j_{\tau bm}$$

$(m = s,\ n = c,\ \lambda = -1$ или $m = c,\ n = s,\ \lambda = 1)$,

где

$$j_{\varphi b}^{(0)} = \frac{1}{2}\int_L \left[\left(i\omega\varepsilon\psi\sin\theta' + \frac{\cos\theta'}{i\omega\mu\rho'}\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)E'_{\varphi 0} - \frac{1}{i\omega\mu}\frac{\partial\psi}{\partial z}\frac{\partial E'_{\varphi 0}}{\partial l'}\right]\rho' dl',$$

$$j_{\varphi bm} = \frac{1}{2}\int_L i\omega\varepsilon\psi\cos\theta' E'_{\varphi m}\rho' dl' \quad (m = s \text{ или } m = c),$$

$$j_{\tau bm} = \frac{1}{2}\int_L \left\{i\omega\varepsilon\varphi E'_{\tau m} - \frac{1}{i\omega\mu}\frac{\partial\psi}{\partial\rho'}\left[\frac{E'_{\tau m}}{\rho'} + \lambda\left(\frac{\partial E'_{\varphi n}}{\partial l'} - \frac{\cos\theta'}{\rho'}E'_{\varphi n}\right)\right]\right\}\rho'\, dl'$$

$$(m = s,\ n = c,\ \lambda = -1 \text{ или } m = c,\ n = s,\ \lambda = 1).$$

Везде $\rho = 0$, т. е. $r = \sqrt{\rho'^2 + (z - z')^2}$, $l_1 < z < l_2$, l_1 и l_2 — значения z на концах антенны.

Дифференцируя (8) по ρ, аналогичным образом получаем уравнение для плотности тока $j_1^{(0)}$, которое, так как $\Delta\psi + k^2\psi = 0$, можно записать в виде

$$\int_L \left[\cos\theta'\frac{\partial^2\psi}{\partial\rho\,\partial z} + \sin\theta'\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + k^2\psi\right) - \zeta_1 i\omega\varepsilon\frac{\partial\psi}{\partial\rho'}\right] j_1^{(0)}\rho'\, dl' + i\omega\varepsilon\int_L \frac{\partial\psi}{\partial\rho}E'_{\tau 0}\rho'\, dl' = 0,$$

$$l_1 < z < l_2. \qquad (12)$$

Уравнения (11), (12) при $\zeta_\sigma = 0$ становятся уравнениями для идеально проводящей антенны, (12) при этом переходит в уравнение Альберта и Синджа ([6]). В случае малых ζ_σ задача (как и в случае уравнений второго рода) сводится к решению уравнений при $\zeta_\sigma = 0$.

Так как ядра уравнений не зависят от угла φ и система уравнений фактически распалась на отдельные уравнения, объем счетной работы при решении (11), (12) будет примерно на порядок меньше, чем при решении соответствующих уравнений второго рода. Для тонких антенн решение уравнений (11), (12) можно получить приближенным методом, аналогично тому, как это сделано в работах ([3], [4]). При этом из (12) легко получаются результаты Миллера ([7]) для тонкой антенны с импедансной поверхностью.

Вопрос о единственности решения уравнений (11), (12) здесь не рассматривается.

В заключение автор выражает благодарность своему научному руководителю А. А. Самарскому и Е. Н. Васильеву за ряд ценных замечаний.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Дж. А. Стреттон, Теория электромагнетизма, 1948. [2] В. А. Фок, ЖЭТФ **15**, в. 12 (1945). [3] М. А. Леонтович, М. Я. Левин, ЖТФ, **14**, в. 9, 481 (1944). [4] E. Hallen, Nova Acta (Uppsala), ser. IV, **11**, № 4 (1938). [5] Е. Н. Васильев, Научн. докл. Высш. школы, Радиотехника и электроника, **1**, № 1, 188 (1958). [6] G. E. Albert, J. L. Singe, Quart. J. Appl. Math., **6**, № 2, 117 (1948). [7] М. А. Миллер, ЖТФ, **24**, № 8, 1483 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИКА

Академик Н. Н. БОГОЛЮБОВ и С. В. ТЯБЛИКОВ

ЗАПАЗДЫВАЮЩИЕ И ОПЕРЕЖАЮЩИЕ ФУНКЦИИ ГРИНА В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

В настоящей статье мы наметим приближенный способ решения задач атистической физики, основанный на рассмотрении двухвременных запаздывающих и опережающих функций Грина. Существенным фактором ри этом будет использование спектральных представлений типа Лемана — елена ([1], [2]). Следует заметить, что спектральные представления такого па уже вводились и применялись рядом авторов, а именно В. Л. Бончруевичем ([3]), Л. Д. Ландау ([4]), Л. П. Горьковым ([5]), Ш. М. Коганом ([6])*, артином и Швингером ([7]).

Мы будем иметь дело с функциями Грина вида

$$G_r(t-t') = \langle\langle A(t),\ B(t')\rangle\rangle_r = \theta(t-t')\langle[A(t);\ B(t')]\rangle;$$
$$G_a(t-t') = \langle\langle A(t),\ B(t')\rangle\rangle_a = -\theta(t'-t)\langle[A(t);\ B(t')]\rangle, \qquad (1)$$

е

$$\langle\mathfrak{A}\rangle = Q^{-1}\,\mathrm{Sp}\,(\mathfrak{A}e^{-\mathscr{H}/\vartheta}),\quad Q = \mathrm{Sp}\,(e^{-\mathscr{H}/\vartheta}), \qquad (2)$$

ричем усреднение ведется по большому ансамблю, так что $\mathscr{H}$ включает себя член $-\lambda N$ (λ — химический потенциал, а N — число частиц). Здесь (t), $B(t)$ — операторы в представлении Гайзенберга, являющиеся произведениями квантованных полевых функций.

Не представляет труда получение зацепляющейся цепочки уравнений ля наших функций Грина. Для этого продифференцируем их по t; получим

$$\frac{d}{dt}\langle\langle A(t),\ B(t')\rangle\rangle = i\delta(t-t')\langle[A(t);\ B(t')]\rangle + \langle\langle i\frac{dA(t)}{dt},\ B(t')\rangle\rangle. \qquad (3)$$

Выражение для $i\frac{dA(t)}{dt}$ составляется из уравнений движения. Как дно, мы получили здесь опять произведения полевых функций, только, обще говоря, в большем числе.

Следует отметить, что получающаяся цепочка уравнений не только оди-акова для запаздывающих и опережающих функций Грина, но что она бу-ет такой же и для функций Грина швингеровского типа

$$G(t-t') = \langle T[A(t)\,B(t')]\rangle \qquad (4)$$

T-произведениями. Тем не менее запаздывающие и опережающие функции имеют перед швингеровскими функциями то существенное преимущество, что они могут быть продолжены в комплексную плоскость.

* Авторы признательны Ш. М. Когану, ознакомившему их с рукописью своей работы до ее опубликования.

Рассмотрим, действительно, фурье-образы

$$G_j(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} S_j(E)\, e^{-iE(t-t')}\, dE,$$
$$S_j(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_j(t)\, e^{iEt}\, dt \quad (j = a, r). \tag{5}$$

Так как

$$G_r(t) = 0 \quad \text{для } t < 0,$$
$$G_a(t) = 0 \quad \text{для } t > 0, \tag{6}$$

то отсюда следует, что при обычных допущениях $S_r(E)$ может быть продолжена в верхнюю полуплоскость, а $S_a(E)$ — в нижнюю. В этих полуплоскостях они являются (вне вещественной оси) регулярными аналитическими функциями. Для того чтобы связать между собой функции S_r, S_a, повторим, как всегда в таких случаях, обычные рассуждения, применяемые при выводе ([8]) теремы Лемана — Челена. Получим

$$\langle A(t)\, B(t')\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)\, e^{\omega/\vartheta}\, e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega;$$
$$\langle B(t')\, A(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)\, e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega, \tag{7}$$

где

$$I(\omega) = Q^{-1} \sum_{(\nu,\,\mu)} (C_\nu^*, A(0)\, C_\mu)(C_\mu^*, B(0)\, C_\nu)\, e^{-E_\mu/\vartheta}\, \delta(E_\mu - E_\nu - \omega). \tag{8}$$

Здесь C_ν — полная система собственных функций оператора $\mathcal{H}$; E_ν — его собственные значения. Отсюда, в силу (1) и (5), найдем для вещественных E

$$\underset{a}{S_r}(E) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\omega/\vartheta} - \eta)\, I(\omega)\, \frac{d\omega}{E - \omega \pm i\varepsilon}. \tag{9}$$

Здесь $\eta = 1$ для коммутатора и $\eta = -1$ для антикоммутатора. Поэтому в комплексной плоскости

$$\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\omega/\vartheta} - \eta)\, I(\omega)\, \frac{d\omega}{E - \omega} = \begin{cases} S_r(E), & \operatorname{Im} E > 0; \\ S_a(E), & \operatorname{Im} E < 0. \end{cases} \tag{10}$$

Ввиду сказанного $\underset{a}{S_r}(E)$ можем рассматривать как единую аналитическую функцию*, имеющую особенности на вещественной оси (полюсы, линии разреза). Поэтому мы в дальнейшем индекс $j = r, a$ будем опускать, поскольку это не приведет к недоразумению.

Мы можем теперь сформулировать следующий прием. Составляется цепочка уравнений для наших функций Грина. Затем с помощью какого-либо

* Из формулы (10) можно получить также спектральное представление для функций швингеровского типа, ранее выводившееся в работах, упоминавшихся в начале статьи. Имеем на вещественной оси

$$S_{Shw}(E) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\omega/\vartheta} - \eta)\, I(\omega) \left\{ \frac{1}{E - \omega} - i\pi\, \frac{e^{\omega/\vartheta} + \eta}{e^{\omega/\vartheta} - \eta}\, \delta(E - \omega) \right\} d\omega.$$

Отсюда, в частности, следует, что такая функция, вообще говоря, не может быть расширена на комплексную плоскость. Именно в силу этого обстоятельства мы и предпочитаем иметь дело с запаздывающими и опережающими функциями Грина.

иближения эта бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений «расце-яется» и превращается в конечную систему. Разумеется, такое приближение должно выбираться весьма индивидуально, смотря по характеру задачи, и мы не можем пока предложить какого-либо приема, претендующего общую применимость. Определив $S(E)$, строим функцию $I(\omega)$ по соотношению

$$S(\omega + i\varepsilon) - S(\omega - i\varepsilon) = (e^{\omega/\vartheta} - \eta) I(\omega), \tag{11}$$

сле чего можем уже найти выражения для обычных произведений

$$\langle B_f(t') A(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega. \tag{12}$$

Подчеркнем, что именно такие произведения интересны для физического рассмотрения, поскольку они представляют корреляционные функции. В них можно положить $t' = t$ и получить статистические средние значения. Равным образом при $t' \neq t$ они дают временные корреляции, удобные при исследовании нестационарных процессов.

В этой связи следует подчеркнуть, что и наши функции Грина и швингеровские неудобны для непосредственного использования при $t' = t$ из-за наличия разрывов.

Проиллюстрируем эти общие соображения некоторыми примерами. качестве первого примера рассмотрим гайзенберговскую модель ферромагнетика. Запишем для нее гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = (2\mu H + 2\bar{I}) \sum b_p^+ b_p - \sum 2I(p_1 - p_2) b_{p_1}^+ b_{p_2} - \sum 2I(p_1 - p_2) n_{p_1} n_{p_2}$$
$$\left(\bar{I} = \sum_{(p)} I(p);\ I(0) = 0\right), \tag{13}$$

b^+ — операторы Паули. Введем функции Грина

$$G_{gf}(t - t') = \langle\langle b_g(t), b_f^+(t')\rangle\rangle \quad (\eta = 1);$$
$$G_{g_1 g_2 f}(t - t') = \langle\langle n_{g_1}(t) b_{g_2}(t), b_f^+(t')\rangle\rangle; \qquad \bar{n} = \langle n_g\rangle; \tag{14}$$

почка уравнений для них имеет вид

$$i\frac{dG_{gf}}{dt} = i(1 - 2\bar{n})\delta(t - t')\delta_{gf} + [2\mu H + 2I] G_{gf} -$$
$$- \sum 2I(g - p) G_{pf} + \sum 4I(g - p)\{G_{gpf} - G_{pgf}\}, \ldots \tag{15}$$

Оборвем эту цепочку. В результате получим

$$S_{gf}(E) = \int S_q(E) e^{i(g-f, q)} dq; \quad S_q(E) = \frac{i}{2\pi}(1 - 2\bar{n}) \frac{v}{(2\pi)^3} (E - E_q)^{-1}. \tag{16}$$

сюда

$$\langle b_f^+(t') b_g(t)\rangle = \int e^{i(g-f, q)} e^{-iE_q(t-t')} I_q\, dq;$$
$$I_q = \frac{v}{(2\pi)^3} \frac{1 - 2\bar{n}}{e^{E_q/\vartheta} - 1}; \qquad E_q = 2\mu H + \sum_{(p)} 2(1 - 2\bar{n}) I(p)(1 - e^{i(p, q)}). \tag{17}$$

лагая здесь $g = f$, $t' = t$, получаем уравнения для определения $\bar{n}$

$$\frac{\bar{n}}{1 - 2\bar{n}} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{dq}{e^{E_q/\vartheta} - 1}. \tag{18}$$

к видно, в данном приближении мы приходим к обычному приближению рии спиновых волн с некоторыми поправками в ней.

Интересно отметить, что в рассматриваемом первом приближении $S_q(E)$ имеет на вещественной оси лишь полюс, и потому, казалось бы, можно ограничиться вообще рассмотрением только на ней. Однако уже в следующем приближении можно заметить, что в связи с проявлением непрерывного спектра вместо полюса появится линия разреза. Совершенно аналогичная ситуация будет иметь место и в трактовке вопросов сверхпроводимости, сверхтекучести и т. п. Чтобы яснее представить себе возникающее тогда положение, рассмотрим вопрос о взаимодействии электронов с фононами в модельном приближении, принципиально исключающем эффекты сверхпроводимости.

Расмотрим обычный гамильтониан Фрелиха, введем функции Грина

$$G_f(t-t') = \langle\langle a_f(t),\ a_f^+(t')\rangle\rangle;\quad G_{f'qf} = \langle\langle a_{f'}(t)\, b_q^+(t),\ a_f^+(t')\rangle\rangle;$$
$$\Gamma_{f'qf} = \langle\langle a_{f'}^+(t)\, b_q(t),\ a_f^+(t')\rangle\rangle, \ldots \tag{19}$$

и составим для них цепочку уравнений. Расцепим уравнения для $G_{f'gf}$ и $\Gamma_{f'gf}$ элементарным приемом, который для нетемпературных функций Грина соответствует удержанию лишь главного члена порядка g^2 в массовом операторе и потому принципиально не учитывает эффектов типа сверхпроводимости. В такой модели получим на комплексной плоскости

$$\left\{E - T(p) - \sum \frac{g^2(q)\,\omega(q)}{2V}\,\frac{\nu(q)+n(p+q)}{E-T(q+p)+\omega(q)} - \right.$$
$$\left. - \sum \frac{g^2(q)\,\omega(q)\,[\nu(q)+1-n(p-q)]}{2V\,[E-T(p-q)-\omega(q)]}\right\} S_q(E) = \frac{i}{2\pi} \quad \left(\nu(q) = \frac{1}{e^{\omega(q)/\vartheta}-1}\right). \tag{20}$$

Отсюда на основании (11) получим для спектральной интенсивности, входящей в формулу

$$\langle a_f^+(t')\, a_f(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I_p(\omega)\, e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega\, \delta(\sigma-\sigma') \quad (f=(p,\sigma)) \tag{21}$$

следующее выражение «типа Редмонда» ([9]):

$$I_p(\omega) = \frac{\lambda_p(\omega)}{(\omega - T(p) - F_p(\omega))^2 + \pi^2\lambda_p^2(\omega)}\,\frac{1}{1+e^{\omega(p)/\vartheta}}, \tag{22}$$

где

$$F_p(\omega) = \frac{1}{2(2\pi)^3}\int_{(P)} g^2(q)\,\omega(q)\left\{\frac{\nu(q)+n(q+p)}{\omega - T(q+p)+\omega(q)} + \frac{\nu(q)+1-n(p-q)}{\omega - T(p-q)-\omega(q)}\right\} dq;$$
$$\lambda_p(\omega) = \frac{1}{2(2\pi)^3}\int g^2(q)\,\omega(q)\,\{[\nu(q)+n(q+p)]\,\delta(\omega - T(q+p)+\omega(q)) +$$
$$+ (\nu(q)+1-n(p-q))\,\delta(\omega - T(p-q)-\omega(q))\}\,dq; \tag{23}$$

величина $\lambda_p(\omega)$ имеет смысл затухания.

Такого же рода выражения будут получаться всегда, когда используемое приближение учитывает наличие непрерывного спектра, в частности и в теориях сверхпроводимости и сверхтекучести.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
19 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Lehmann, Nuouvo Cim., **11**, 342 (1954). [2] G. Källén, Helv. Phys. Acta, **25**, 417 (1952). [3] В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, **31**, 522 (1956); **30**, 342 (1956). [4] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **34**, 262 (1958). [5] Л. П. Горьков, ЖЭТФ, **34**, 735 (1958). [6] Ш. М. Коган, ДАН, **126**, № 3 (1959). [7] P. C. Martin, J. Schwinger, Bull. Am. Phys. Soc., **3**, 202 (1958). [8] Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Поливанов, Вопросы теории дисперсионных соотношений, М., 1958. [9] P. J. Redmond, Phys. Rev. Lett., **1**, 398 (1958); P. J. Redmond, J. L. Uretsky, Phys. Rev. Lett., **1**, 147 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИКА

Н. И. КАЛИТЕЕВСКИЙ и М. П. ЧАЙКА

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНА ЯДРА Lu^{176}

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 22 I 1959)

Спин ядра Lu^{176} определялся по относительной интенсивности компонент сверхтонкой структуры (с. т. с.) линии Lu II λ 6463 Å ($^3P_0 - {}^3D_1$), схема строения которой представлена на рис. 1. В зависимости от величины спина ядра Lu^{176} отношение интенсивностей двух крайних компонент (c/a) должно принимать значения, приведенные ниже. Проведению точных оптических измерений мешают компоненты с. т. с. Lu^{175}, но выбором подходящей постоянной интерферометра Фабри — Перо можно совместить три компоненты Lu^{175} и среднюю компоненту Lu^{176}. Это достигается при расстоянии между отражающими поверхностями интерферометра $d = 18{,}5$ мм [1].

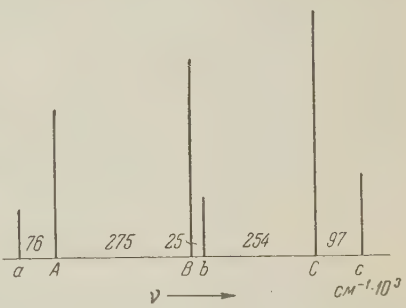


Рис. 1. Схема с. т. с. линии Lu II λ 6463 Å, *A*, *B*, *C* — компоненты с. т. с. Lu^{175}; *a*, *b*, *c* — компоненты с. т. с. Lu^{176}. Высота линий на схеме соответствует относительным интенсивностям компонент при изотопном составе образца: 30% Lu^{176} и 70% Lu^{175}

Измерения производились на фотоэлектрическом спектрометре с интерферометром Фабри—Перо. Спектр лютеция возбуждался в газоразрядной трубке с полым катодом, охлаждаемым жидким воздухом, в которую было заложено около 2 мг Lu_2O_3, обогащенной примерно до 30% изотопом Lu^{176}. Для устранения возможных систематических ошибок в определении относительной интенсивности исследуемых компонент с. т. с. Lu^{176} и корректного учета фона, создаваемого интенсивными компонентами Lu^{175}, в тех же условиях записывалась сверхтонкая структура линии Lu^{175}. Затем из кривой записи с. т. с. Lu^{176}, усредненной по 5 порядкам интерференции, вычиталась кривая интенсивности Lu^{175}, и из полученной кривой (рис. 2) определялось отношение интенсивностей компонент (c/a) Lu^{176}. После введения поправки на переложение контуров измеряемых компонент было получено отношение $c/a = 1{,}31 \pm 0{,}03$.

Вычисления дали следующую зависимость величины отношения c/a интенсивностей компонент с. т. с. линии Lu II λ 6463Å от значения I спина ядра Lu^{176}

I		5	6	7	8
c/a	вычислено	1,444	1,364	1,308	1,267

Измеренное отношение интенсивности компонент $c/a = 1{,}31 \pm 0{,}03$ хорошо согласуется с значением спина $I = 7$. Полученный результат хорошо согласуется с предположениями, основанными на применении схемы Ниль-

сона ([2], [3]), согласно которой наиболее вероятно значение $I = 7$. Ближайшие возможные значения $I = 6$ и $I = 8$ находятся за пределами погрешности наших измерений, в то время как Штейдель ([4]), детально исследовавший несколько спектральных линий лютеция естественного изотопного состава, получил значение $I = 6 \pm 1$ и считает значение $I = 6$ наиболее вероятным.

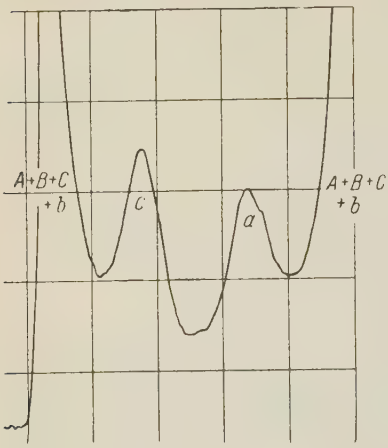


Рис. 2. Образец записи с. т. с. линии 6463 Å обогащенного образца: лютеция при толщине интерферометра $t = 18{,}5$ мм

Для проведения наших измерений, из-за малого количества обогащенного препарата, была использована лишь одна спектральная линия Lu 11 λ 6463 Å. По-

этому для окончательного исключения значений спина $I \neq 7$ желательно проведение измерений на других линиях спектра лютеция.

Авторы выражают благодарность С. Э. Фришу и Л. К. Пекеру за обсуждение результатов, а также В. С. Золотареву за предоставление обогащенного препарата лютеция и Г. К. Еремину за предоставление чистых препаратов лютеция естественного изотопного состава.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
13 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Schüler, H. Gollnow, Zs. f. Phys., **113**, 1 (1939). [2] Л. К. Пекер, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 1029 (1957). [3] C. Gallagher, S. Moszkowski, Phys. Rev., **111**, 1282 (1958). [4] A. Steudel, Zs. f. Phys., **152**, 599 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОФИЗИКА

Л. С. ГАНДИН и Р. Э. СОЛОВЕЙЧИК

ВЛИЯНИЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В НАПРАВЛЕНИИ ВЕТРА НА ИСПАРЕНИЕ С ОГРАНИЧЕННЫХ ВОДОЕМОВ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 19 II 1959)

В работе (1) было дано решение задачи о распределении водяного пара над испаряющей поверхностью при учете переноса водяного пара ветром и турбулентного перемешивания как по вертикали, так и по горизонтали. С помощью этого решения можно вычислять концентрацию водяного пара над испаряющей поверхностью, однако оно непригодно для непосредственного вычисления испарения, которое наиболее интересно с практической точки зрения. Причиной этого является наличие особенности у решения на самой испаряющей поверхности.

Однако выражение для испарения удается получить, используя вместе с полученным решением также и исходное уравнение. При этом мы ограничимся рассмотрением, наряду с переносом водяного пара ветром и перемешиванием по вертикали, лишь горизонтального перемешивания в направлении вдоль ветра. Одновременный учет горизонтального перемешивания в направлении, поперечном ветру, вызывает математические трудности, однако, поскольку известно, что учет только поперечного перемешивания приводит лишь к появлению в формуле для испарения некоторого множителя, то можно получить приближенную оценку совместного влияния продольного и поперечного перемешивания введением этого множителя в данные ниже формулы.

Распределение концентрации водяного пара, согласно сказанному выше, является решением задачи более частной, нежели рассмотренная в работе (1), а именно решением уравнения

$$u\frac{\partial q}{\partial x} = k_x\frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z\frac{\partial q}{\partial z}\right) \tag{1}$$

при граничном условии

$$q|_{z=0} = f(x) \tag{2}$$

и условии ограниченности на бесконечности. Здесь q — концентрация водяного пара; u — скорость ветра; k_x — коэффициент горизонтального обмена; k_z — коэффициент вертикального обмена; x — горизонтальная координата, направленная по ветру; z — вертикальная координата, отсчитываемая от подстилающей поверхности; $f(x)$ — заданная концентрация на испаряющей поверхности.

Как и ранее (1), примем:

$$u = u_1 z^m; \quad k_x = k_{x1} z^m; \quad k_z = k_{z1} z^n.$$

Решение этой задачи может быть записано в виде

$$q(\bar{x}, \bar{z}) = A\bar{z}^{1-n}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\bar{\xi})\,e^{\bar{x}-\bar{\xi}}\,\frac{k_p\left[\sqrt{(\bar{\xi}-\bar{x})^2+\bar{z}^{2+m-n}}\right]}{[(\bar{\xi}-\bar{x})^2+\bar{z}^{2+m-n}]^{p/2}}\,d\bar{\xi}, \tag{3}$$

где

$$\bar{x} = \frac{u_1}{2k_{x1}} x; \quad z = \left[\frac{1}{(2+m-n)^2} \frac{u_1^2}{k_{x1} k_{z1}}\right]^{\frac{1}{2+m-n}} z; \quad \varphi(\bar{x}) = f(x);$$

$$p = \frac{4+m-3n}{2(2+m-n)}; \qquad A = \frac{2^{\frac{m+n}{2(2+m-n)}}}{\sqrt{\pi}\,\Gamma\left(\frac{1-n}{2+m-n}\right)}.$$

Для получения формулы для испарения $E = -\rho k_z \frac{\partial q}{\partial z}\Big|_{z=0}$ используем, наряду с решением (3), также и исходное уравнение (1). Именно, введем функцию, описывающую интегральный по высоте перенос ветром водяного пара

$$\Psi(\bar{x}) = \frac{(2+m-n)^2}{4} \int_0^\infty \bar{z}^m q(\bar{x}, \bar{z})\, d\bar{z}, \tag{4}$$

легко вычисляемую на основании (3), и получим из (1) соотношение, связывающее эту функцию с испарением:

$$\overline{E} = 2\Psi' - \Psi'', \tag{5}$$

где

$$\overline{E} = -\bar{z}^n \frac{\partial q}{\partial \bar{z}}\Big|_{\bar{z}=0} = \left[\frac{(2+m-n)^2 k_{x1} k_{z1}}{u_1^2}\right]^{\frac{1-n}{2+m-n}} \frac{E}{\rho k_{z1}}.$$

Уравнение (5) является уравнением водного баланса вертикального столба воздуха. Моделируя условия ограниченного водоема, положим:

$$\varphi(\bar{x}) = \begin{cases} q_0 & \text{при } |\bar{x}| < \bar{l}, \\ 0 & \text{при } |\bar{x}| > \bar{l}. \end{cases} \tag{6}$$

Тогда для величины $\overline{E}$ получим формулу

$$\frac{2}{2+m-n}\frac{\overline{E}}{Aq_0} = \begin{cases} -e^{\bar{x}+\bar{l}}(-\bar{l}-\bar{x})^{1-p}[k_p(-\bar{l}-\bar{x}) - k_{1-p}(-\bar{l}-\bar{x})] + \\ + e^{\bar{x}-\bar{l}}(\bar{l}-\bar{x})^{1-p}[k_p(\bar{l}-\bar{x}) - k_{1-p}(\bar{l}-\bar{x})] \\ \qquad\qquad \text{при } -\infty < \bar{x} < -\bar{l}; \\ e^{\bar{x}+\bar{l}}(\bar{l}+\bar{x})^{1-p}[k_p(\bar{l}+\bar{x}) + k_{1-p}(\bar{l}+\bar{x})] + \\ + e^{\bar{x}-\bar{l}}(\bar{l}-\bar{x})^{1-p}[k_p(\bar{l}-\bar{x}) - k_{1-p}(\bar{l}-\bar{x})] \\ \qquad\qquad \text{при } -\bar{l} < \bar{x} < \bar{l}; \\ e^{\bar{x}+\bar{l}}(\bar{l}+\bar{x})^{1-p}[k_p(\bar{l}+\bar{x}) + k_{1-p}(\bar{l}+\bar{x})] - \\ - e^{\bar{x}-\bar{l}}(-\bar{l}+\bar{x})^{1-p}[k_p(-\bar{l}+\bar{x}) + k_{1-p}(-\bar{l}+\bar{x})] \\ \qquad\qquad \text{при } \bar{l} < \bar{x} < \infty. \end{cases} \tag{7}$$

Наряду с локальным испарением E большой практический интерес представляет суммарное испарение ε, т. е. испарение со всей поверхности водоема:

$$\varepsilon = \int_{-l}^{l} E\, dx = 2\left[\frac{(2+m-n)^2 k_{x1} k_{z1}}{u_1^2}\right]^{-\frac{1-n}{2+m-n}} \frac{\rho k_{x1} k_{z1}}{u_1} Aq_0 \times$$

$$\times \left\{\frac{(2+m-n)^2}{1+m}(2\bar{l})^{2-p}[k_{1-p}(2\bar{l})\,\mathrm{sh}\,2\bar{l} + k_{2-p}(2\bar{l})\,\mathrm{ch}\,2\bar{l}] - \right.$$

$$\left. - (2+m-n)(2\bar{l})^{1-p} k_{1-p}(2\bar{l})\,\mathrm{ch}\,2\bar{l} + \frac{(2+m-n)(1-n)}{(1+m)\,2^p}\Gamma(1-p)\right\}. \tag{8}$$

Не останавливаясь на вопросе о количественных расчетах испарения по формулам (7) и (8), сделаем некоторые заключения качественного характера.

1. Обычно в задачах об испарении и о трансформации воздушных масс в качестве первого, хотя и грубого приближения принимается постоянство коэффициентов обмена и скорости ветра. В данной задаче такое допущение оказывается неприемлемым, поскольку в этом случае ($m = n = 0$) суммарное испарение бесконечно. Некорректность решения при $m = n = 0$ естественна, так как разрывное распределение q при $z = 0$ (6) не может иметь места, если коэффициент горизонтального обмена при $z = 0$ отличен от нуля. Это обстоятельство ставит под сомнение возможность использования постоянных коэффициентов и в других родственных метеорологических задачах.

2. Значения параметров m и n в реальных атмосферных условиях, как известно, заключены в интервале $0 < m,\ n < 1$, причем m близко к нулю, n близко к единице. При таких значениях параметров расчеты испарения по формулам (7) и (8) вполне корректны.

3. Полученные формулы позволяют оценить влияние горизонтального перемешивания в направлении ветра на испарение в зависимости от размеров испаряющей области и физических условий процесса испарения. Именно, выражение для суммарного испарения в случае пренебрежения горизонтальным перемешиванием известно и имеет вид

$$\varepsilon_0 = \frac{2\,(2 + m - n)^{2(1-p)}}{(3 - 2p)\,\Gamma\,(p - 1/2)} \left(\frac{u_0}{k_{z1}}\right)^{p-1/2} \rho k_{z1} q_0\, l^{3/2-p}. \qquad (9)$$

Из формулы (8) вытекает, что асимптотическое выражение для ε при больших $\bar{l}$ совпадает с выражением (9) для ε_0. Это означает, что с увеличением размеров испаряющей области влияние горизонтального перемешивания на испарение уменьшается.

4. Наибольший интерес представляет случай сравнительно малых размеров испаряющей области. Для этого случая влияние горизонтального перемешивания на испарение весьма велико. Действительно, при малых $\bar{l}$ формула (8) принимает вид:

$$\varepsilon = \frac{(2 + m - n)^{2\,(1-p)}}{\sqrt{\pi}\,(1 - p)} \frac{\Gamma\,(p)}{\Gamma\,(p - 1/2)} \left(\frac{k_{x1}}{k_{z1}}\right)^{p-1/2} \rho k_{z1} q_0\, l^{2\,(1-p)}. \qquad (10)$$

Отсюда следует, что величина суммарного испарения в этом случае не зависит от скорости ветра.

5. Сопоставление формул (9) и (10) показывает, что пренебрежение горизонтальным перемешиванием приводит в случае малых $\bar{l}$ не только к неправильным количественным результатам, но даже и неправильному порядку убывания суммарного испарения (или роста удельного испарения) с уменьшением размеров испаряющей области. Для количественных оценок рассмотрим отношение

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{3 - 2p}{\sqrt{\pi}\,(1 - p)\,4p}\,\Gamma\,(1 + p) \left(\frac{2k_{x1}}{u_1 l}\right)^{p-1/2}. \qquad (11)$$

При обычных метеорологических условиях можно положить $k_{x_1}/u_1 = 0{,}5$ м, $p = 0{,}6$; тогда согласно формуле (11) при $\bar{l} = 1{,}0;\ 0{,}5;\ 0{,}2$ и $0{,}1$ м горизонтальное перемешивание приводит к увеличению испарения соответственно на 70; 80; 100 и 120%. Для больших значений l оценки, получаемые по формуле (11), естественно, ненадежны.

Асимптотическое представление суммарного испарения показывает, что пренебрежение продольным перемешиванием для испарителей диаметром 4—5 м занижает величину суммарного испарения по крайней мере на 5%. В действительности занижение испарения еще более значительно вследствие действия горизонтального перемешивания в направлении, перпендикулярном ветру.

В заключение выражаем благодарность А. М. Журавскому за ценные советы.

Поступило
9 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. С. Гандин, Р. Э. Соловейчик, ДАН, 86, № 1, 55 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОФИЗИКА

Р. В. ОЗМИДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНЕМАСШТАБНОГО ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ТУРБУЛЕНТНОГО ОБМЕНА В ОКЕАНЕ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОЛОКАЦИОННЫХ НАБЛЮДЕНИЙ НАД ПЛАВАЮЩИМИ БУЯМИ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 19 I 1959)

Закономерности горизонтальной турбулентности в море исследованы недостаточно. В литературе можно встретить самые различные значения коэффициента горизонтального турбулентного обмена в море, начиная от сравнительно небольших величин в 10^4—10^5 ед. CGS и вплоть до громадных значений в 10^{11}—10^{12} ед. CGS. Ясно, что такой произвол в выборе коэффициента горизонтального обмена затрудняет успешное решение практически важных задач о диффузии пятен посторонних примесей в море, а также значительно снижает возможность практического использования выводов теории морских течений.

Некоторая возможность ориентации в выборе значений коэффициента горизонтального обмена была внесена открытым Ричардсоном [1] и А. М. Обуховым [2] «законом $^4/_3$», согласно которому коэффициенты турбулентного обмена существенно зависят от масштаба явления и пропорциональны ему в степени $^4/_3$. Однако «закон $^4/_3$» был получен Ричардсоном по данным наблюдений в атмосфере, а А. М. Обуховым выведен теоретически для случая локально-изотропной турбулентности. Вопрос же о применимости «закона $^4/_3$» к явлению горизонтального турбулентного обмена в море оставался (несмотря на работы в этом направлении Ричардсона и Стоммела [3, 4]) в значительной степени открытым.

В 1955—1956 гг. нами были проведены экспериментальные работы [5] по исследованию закономерностей маломасштабного (порядка 10 м) горизонтального турбулентного обмена в море. Работы проводились на Каспийском море и в экспериментальных бассейнах Каспийской станции Института океанологии АН СССР. Опыты основывались на предложенном Ричардсоном и Стоммелом [3] методе определения коэффициента горизонтального обмена в море путем измерения расстояний между дискретными, свободно плавающими по поверхности воды частицами. Если известно, что за время Δt расстояние между двумя данными частицами изменилось на Δl, то коэффициент горизонтального обмена K можно определить по формуле

$$K = \frac{\overline{(\Delta l)^2}}{2\Delta t}. \qquad (1)$$

Так как закономерности турбулентности носят статистический характер, то для получения достоверных значений K необходимо провести ряд наблюдений и осреднить полученные данные по группам достаточно равноудаленных пар частиц.

В результате работ 1955—1956 гг. удалось показать, что коэффициент горизонтального обмена в море действительно существенно зависит от масштаба явления l (расстояния между частицами) и для мелких (по сравнению

с масштабом явления) водоемов с достаточной степенью точности описывается «законом $^4/_3$»

$$K = cl^{4/3}, \qquad (2)$$

где c — некоторая постоянная, близкая, согласно полученным данным, к 0,01 см$^2/_3$/сек.

Основным недостатком работ, проведенных в 1955—1956 гг. являлось то, что они ограничивались опытами по маломасштабному обмену. Распространение же полученных результатов на более крупномасштабные процессы было, конечно, недостаточно обосновано. Поэтому возникла необходимость в проведении работ по изучению закономерностей среднемасштабного (порядка 1 км) горизонтального турбулентного обмена в море. Подобные работы и были выполнены в Тихом океане (32°30′ с. ш., 159° в. д.) в течение 28-го рейса экспедиционного судна «Витязь».

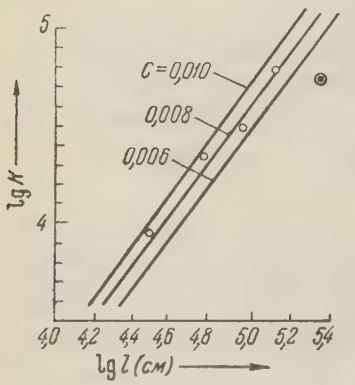


Рис. 1. Зависимость коэффициента горизонтального турбулентного обмена в море от масштаба явления по данным опытов 28-го рейса экспедиционного судна «Витязь»

В качестве плавающих частиц были использованы полые металлические буи размером 100×40 см, снабженные уголковыми отражателями, которые крепились на бамбуковых шестах высотой до 3 м. Это давало возможность фиксировать положение индикаторов на поверхности океана при помощи имеющегося на «Витязе» радиолокатора типа «Нептун» на дистанции до 5 миль. Для обеспечения более полного увлечения буев прилегающими слоями жидкости и для уменьшения действия на них ветра (скорость которого во время опытов не превышала 5 м/сек) к буям присоединялся груз в 70 кг, что приводило к почти полному их заглублению.

Всего за время рейса было проведено 5 опытов (в период с 17 по 24 VIII 1958 г.). В каждом опыте выбрасывалось по 3 или 4 буя, после чего судно ложилось в дрейф, и начинались радиолокационные наблюдения над движением буев. Фиксация положения буев на поверхности океана производилась локатором через интервалы в 30—60 мин., а продолжительность наблюдения над каждой серией буев колебалась в пределах 5—15 час. до момента их выхода из поля видимости локатора. По полученным пеленгам на планшетах вычерчивались траектории движения буев, после чего с планшетов снимались искомые изменения расстояний между буями Δl и далее по формуле (1) определялись значения коэффициента горизонтального турбулентного обмена K. Всего в результате проделанной работы определено 159 значений величины K. Эти значения коэффициента горизонтального турбулентного обмена осреднены по следующим интервалам изменения масштаба явления l : 200—400 м; 400—800 м; 800—1200 м; 1200—1800 м; 2000—3000 м. Таким образом получены 5 осредненных значений коэффициента горизонтального турбулентного обмена и соответствующие им осредненные масштабы явления:

K, см^2/сек	$89{,}0\cdot10^2$	$216{,}7\cdot10^2$	$301{,}8\cdot10^2$	$599{,}2\cdot10^2$	$526{,}3\cdot10^2$
l, м	306	586	950	1384	2353

Приведенные в таблице данные представлены в логарифмическом масштабе на рис. 1. Как нетрудно видеть, экспериментальные точки очень хорошо ложатся (за исключением последней точки, полученной осреднением небольшого числа отдельных определений K и поэтому малодостоверной) на прямые, соответствующие «закону $^4/_3$». Кроме того, с большой точностью определяется постоянная c в «законе $^4/_3$». Она оказывается равной $0{,}008 \pm \pm 0{,}002$ см$^2/_3$/сек.

На рис. 2 нанесены как данные описываемых опытов, так и данные по омасштабному горизонтальному обмену, полученные в 1955 г. Экспериментальные точки хорошо удовлетворяют общей закономерности «закона $^4/_3$». Таким образом, «закон $^4/_3$» оказывается верным для горизонтального турбулентного обмена в море в очень широких пределах изменения масштаба явления l.

Отклонения от «закона $^4/_3$», найденного в 1955—1956 гг. при изучении горизонтального обмена в глубоких (по сравнению с l) водоемах, в опытах в океане не обнаружены. Это, вероятно, объясняется тем, что в океане роль «дна» играет в некотором смысле слой температурного скачка, наблюдавшийся во время проведения работ на глубине около 40 м. Этот слой затрудняет проникновение турбулентных вихрей на большую глубину и, таким образом, для турбулентных процессов с масштабами в 200—2000 м океан оказывается достаточно «мелким».

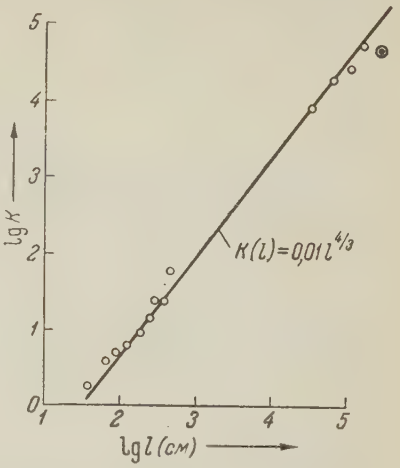


Рис. 2. Зависимость коэффициента горизонтального турбулентного обмена в море от масштаба явления по данным опытов 1955 г. и 28-го рейса экспедиционного судна «Витязь»

Обнаруженная в результате проведенных работ применимость «закона $^4/_3$» к среднемасштабному горизонтальному турбулентному обмену в океане, а также определение постоянной c в этом законе дают возможность избегать произвола в выборе значений коэффициента горизонтального турбулентного обмена и в каждой конкретной задаче использовать строго соответствующий ему коэффициент K. Это, несомненно, должно повысить точность и практическую ценность расчетов тех происходящих в море процессов, для которых большую роль играют явления горизонтального турбулентного обмена.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
17 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. F. Richardson, Proc. Roy. Soc., ser. A, **110**, 709 (1926). [2] А. М. Обухов, ... АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 4—5 (1941). [3] L. F. Richardson, ... Stommel, J. Meteorol., № 5 (1948). [4] H. Stommel, J. Marin. Res., 8, № 3 (19). [5] Р. В. Озмидов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 6 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОФИЗИКА

А. И. ФЕЛЬЗЕНБАУМ

СРЕДНИЙ МНОГОЛЕТНИЙ ДРЕЙФ ЛЬДОВ В ЦЕНТРАЛЬНОМ АРКТИЧЕСКОМ БАССЕЙНЕ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 13 XI 1958)

В качестве приложения теории ([1], [2]) мы вычислили средний многолетний дрейф льдов в Центральном Арктическом бассейне. Расчеты велись разностным методом ([3]) по среднему многолетнему полю атмосферного давления, приведенному на рис. 1; сеточная область и контур бассейна показаны на этом же рисунке.

Компоненты скорости чисто ветрового дрейфа вычислялись по разностным формулам, соответствующим формулам работы ([2]), при коэффициенте изобарического дрейфа $K = 9000$ км^2/мес·мб и коэффициенте отклоненного дрейфа $K' = 0{,}2\ K$.

Градиентный дрейф представлялся в виде суммы основного градиентного дрейфа, обусловленного неравномерностью ветра над рассматриваемым бассейном и вычисленного без учета водообмена с соседними бассейнами, и дополнительного градиентного дрейфа, обусловленного этим водообменом. В соответствии с этим формулы (4) работы ([2]) были записаны в виде

$$U_g = -K_g \frac{\partial (p-\Phi)}{\partial y} - \frac{\partial \psi'}{\partial y}, \quad V_g = K_g \frac{\partial (p-\Phi)}{\partial x} + \frac{\partial \psi'}{\partial x}, \qquad (1)$$

где функции Φ и ψ' удовлетворяют уравнениям Лапласа $\Delta\Phi = 0$ и $\Delta\psi' = 0$ при граничных условиях $(\Phi)_L = p$ и $(\psi)_L = \frac{1}{\rho H} F(L)$.

Коэффициент K_g принимался равным 2,5 K*.

При расчете дополнительного градиентного дрейфа мы исходили из данных В. Т. Тимофеева ([4-6]). Предполагалось, что в верхний 200-метровый слой Центрального Арктического бассейна в среднем за год вносится 102 тыс. км^3 воды (атлантической 62**, беринго-морской 36, речной 4) и такое же количество воды выносится (в пролив между Шпицбергеном и Гренландией 71 и в проливы Канадского архипелага 31). Следует иметь в виду, что вторые слагаемые в правой части формул (1) дают скорость дополнительного градиентного дрейфа, равную средней по вертикали скорости течения в верхнем 200-метровом слое. Учет неоднородности морской воды показывает ([7]), что скорость дополнительного градиентного дрейфа примерно вдвое превышает указанную среднюю скорость. Поэтому значения компонентов скорости дополнительного градиентного дрейфа, полученные по формуле (1) (слагаемые, содержащие функцию ψ'), были затем увеличены вдвое.

* Указанное соотношение между коэффициентами основного градиентного и изобарического дрейфа следует из формулы (24) работы ([1]) при $m = 1$. Значение же $m = 1$ получается при коэффициенте вертикального обмена в гидросфере, соответствующем, как это показывает косвенный метод определения этого коэффициента, скорости ветра около 1 м/сек, характерной для среднегодового ветра над Арктическим бассейном.

** Из морей: Карского (28,4), Лаптевых (19,6), Восточно-Сибирского (7,8), Чукотского (6,2).

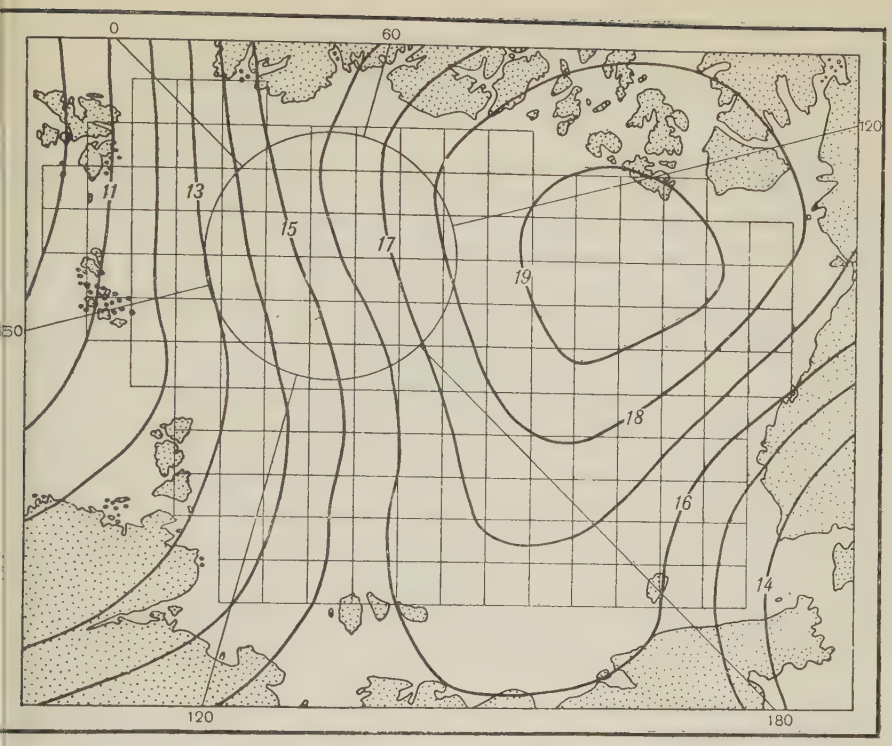


Рис. 1. Сеточная область и контур Центрального Арктического бассейна. Среднее многолетнее поле атмосферного давления

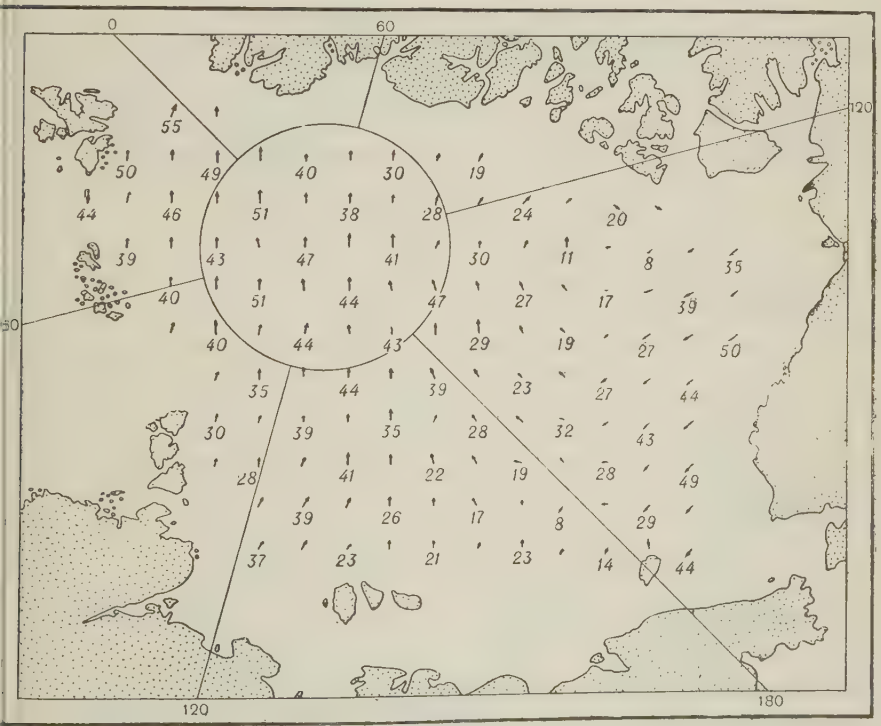


Рис. 2. Чисто ветровой дрейф льдов

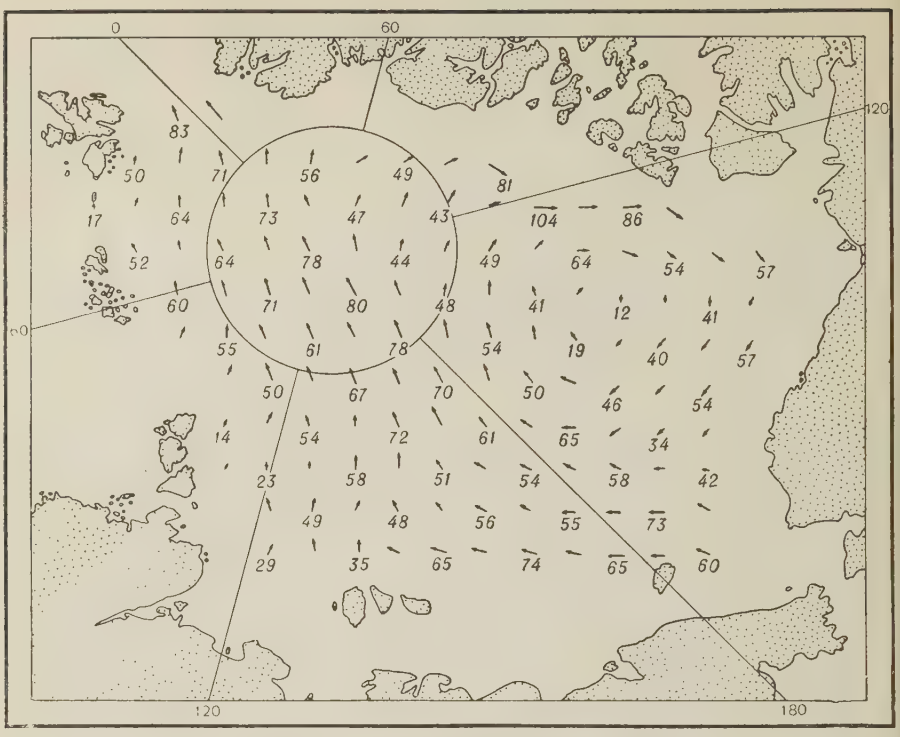


Рис. 3. Градиентный дрейф льдов

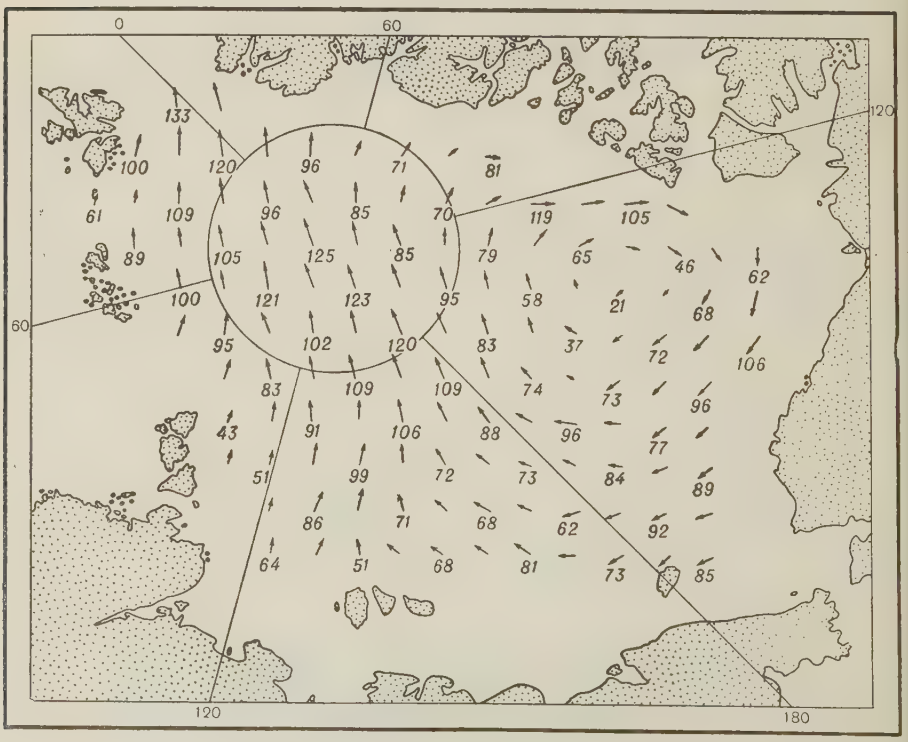


Рис. 4. Общий дрейф льдов

В результате вычислений получены таблицы, содержащие значения рости и направления отдельных составляющих и общего дрейфа льдов зловых точках сеточной области. По этим данным построены карты, из рых мы приводим карты чисто ветрового, градиентного и общего дрей- льдов, на которых показаны перемещения льдов в км за один месяц с. 2, 3 и 4).

Анализ табличных данных и карт приводит к следующим выводам:

1. В восточной (тихоокеанской) части Северного Ледовитого океана ется антициклональная циркуляция льдов с центром примерно на с. ш. и 146° з. д.*, обусловленная, главным образом, неравномерностью ра над Центральным Арктическим бассейном**.

2. В западной (атлантической) части Северного Ледовитого океана ы дрейфуют, в основном, от берегов Сибири в пролив между Шпицбер- ом и Гренландией, причем направление градиентного дрейфа в среднем падает с направлением чисто ветрового дрейфа.

3. Главную роль в среднем многолетнем общем дрейфе льдов играет диентный дрейф, средняя скорость которого (56 км/мес) составляет 66% средней скорости общего дрейфа льдов (85 км/мес). Роль чисто ветро- о дрейфа, средняя скорость которого равна 34 км/мес, менее значительна, бенно для восточной части Северного Ледовитого океана.

4. Главную роль в градиентном дрейфе льдов играет основной градиент- й дрейф (средняя скорость 41 км/мес). Роль дополнительного градиентного йфа (средняя скорость 28 км/сек) менее значительна, особенно для райо- , удаленных от Берингова пролива и пролива между Шпицбергеном и енландией.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
12 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Фельзенбаум, ДАН, **113**, № 2 (1957). [2] А. И. Фельзенбаум, Н, **116**, № 2 (1957). [3] Д. Ю. Панов, Справочник по численному решению диффе- циальных уравнений в частных производных, 1951. [4] В. Т. Тимофеев, рода, № 7 (1956). [5] В. Т. Тимофеев, Проблемы Арктики, № 2 (1957). . Т. Тимофеев, Проблемы Арктики, № 4 (1958). [7] А. И. Фельзенбаум, М. Фомин, В. Б. Штокман, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **25** (1957). . И. Зотин, Летопись Севера, № 2 (1957). [9] С. Д. Лаппо, Летопись Севера, 2 (1957).

* Наличие этой циркуляции подтверждается дрейфом остатков станции Северный по- с-2 и ледяного острова Т-3 ([8,9]).

** Роль непосредственно влекущего действия ветра на льды в образовании этой цирку- ции гораздо менее значительна.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Академик В. Д. КУЗНЕЦОВ и А. И. ЛОСКУТОВ

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ АЛЮМИНИЯ

До недавнего времени считалось, что прочность материала является величиной, не зависящей от длительности приложения нагрузки. Однако усталостные испытания и испытания на длительную прочность уже давно свидетельствовали об ограниченности общепринятых представлений. Об этом же свидетельствуют и результаты работ, проведенных в последнее время С. Т. Кишкиным ([2]) и С. Н. Журковым с сотрудниками ([3-6]).

В ряде работ С. Н. Журкова с сотрудниками было показано, что разрушение протекает не мгновенно, а постепенно. Временная зависимость прочности обнаружена на ряде материалов: пластмассах, резинах, стеклах и металлах, причем обнаруженные закономерности оказались общими для всех материалов.

Все эти данные говорят о том, что в материале при его деформировании создаются какие-то дефекты, приводящие к существенному изменению свойств. Значительное снижение ударной вязкости в результате проведения предварительной деформации растяжения обнаружено В. А. Павловым ([7]) на армко-железе, стали-3 и стали 40ХНМА. Сильное уменьшение пластичности обнаружено Нилдом и Кворелом ([8]) на алюминиевых сплавах, подвергнутых предварительно испытанию на ползучесть. И. Л. Миркин и И. И. Трунин ([9, 10]) получили заметное снижение твердости в зоне разрушения на образцах, подвергнутых испытанию на длительную прочность.

Некоторые исследователи полагают, что дефектами, вызывающими указанное изменение свойств, являются трещины, появляющиеся в материале задолго до момента макроскопического разрушения.

В уже цитированной работе Нилда и Кворела появление трещин и пор при ползучести наблюдалось непосредственно металлографическим и микрорентгенографическим методами. Появление трещин в образцах, подвергнутых статическим испытаниям, было обнаружено В. А. Павловым и К. А. Вшивцевой ([11]). Путем металлографического анализа образцов, деформированных растяжением при различных температурах, авторы показали, что в них имеются трещины. Трещины возникают по всему объему образцов, а не только в месте разрыва и не в момент разрушения, а задолго до него — на равномерной стадии деформации. Это особенно характерно для образцов, деформированных при высоких температурах. О значительной роли трещин в процессе разрушения можно судить по работам В. Р. Регеля ([1]) и С. Н. Журкова и Э. Е. Томашевского ([6]).

Таким образом, можно сделать вывод, что при деформировании твердых тел растяжением в них уже на ранних стадиях деформации начинают возникать дефекты, накопление и развитие которых приводит к разрушению. Наличие этих дефектов в материале проявляется в изменении механических свойств, в частности, в заметном снижении пластичности. Возникает вопрос о том, какова устойчивость этих дефектов.

Если при деформировании в материале создаются только обратимые дефекты, то после нагрева этого материала выше температуры рекристал-

вации и соответствующей выдержки при этой температуре все дефекты жны сняться. Следовательно, материал в таком случае должен приобти исходные свойства. Совсем иначе будет обстоять дело в том случае, и при деформировании будут создаваться необратимые дефекты, напри- достаточно развитые трещины. В этом случае отжиг не может полностью ранить все дефекты, а возможно лишь частичное залечивание недораз- ых дефектов.

В связи с этим свойства исходного материала и свойства материала, двергнутого отжигу после предварительной деформации, не будут оди- ковыми. В частности, если при растяжении в материале вследствие пред- рительной деформации возникают дефекты, не залечивающиеся при после- ющем отжиге, это должно привести к уменьшению пластичности, т. е. уменьшению относительного удлинения δ и поперечного сужения ψ.

В упоминавшихся выше работах В. А. Павлова и К. А. Вшивцевой, А. Павлова и Нилда и Кворела исследование влияния предварительной формации проводилось без промежуточного отжига. Вследствие этого стое влияние трещин на свойства материала осталось невыясненным. олне возможно, что заметное влияние на свойства оказывали и обратимые фекты. Это относится особенно к работам В. А. Павлова.

Целью нашей работы явилось выяснение вопроса об обратимости де- ктов структуры, возникающих при предварительном деформировании тяжением. Нами было предпринято изучение влияния предварительной формации и последующего отжига на полное относительное удлинение δ предел прочности при разрыве σ_B.

Исследовалось влияние на указанные характеристики механических йств: а) температуры предварительного деформирования и б) степени едварительной деформации при постоянной температуре.

В качестве метода деформирования как предварительного, так и окон- тельного выбрано растяжение. Растяжение проводилось на машине РМП- 0 со скоростью 3,5 мм/сек. Материалами, на которых проводилось ис- едование, были медь марки М-1 и алюминий А-1.

При исследовании влияния температуры на характеристики пластично- и и прочности материала образцы растягивались примерно до одной сте- ни деформации при различных температурах: для меди 20 и 250°, для алю- ния 20, 100, 150, 275 и 330°. При изучении влияния степени предвари- льной деформации алюминиевые образцы растягивались при постоянной вышенной температуре (330°) до различных степеней в пределах равно- рной деформации: 6, 10, 14, 18, 20 и 25%. После предварительной дефор- ции образцы подвергались отжигу в безокислительной среде. Темпера- ры отжига брались для меди 500° и для алюминия 400°.

Для выбора температуры отжига для алюминия нами методом последо- тельных отжигов была снята часть рекристаллизационной кривой. В ре- льтате этого было показано, что снятие наклепа, возникшего при сжатии разцов, происходит после часовой выдержки при 350°. Следовательно, бранный нами режим отжига является обоснованным.

После проведения предварительной деформации и промежуточного жига образцы снова помещались в захваты машины, растягивались при мнатной температуре до разрыва и для них определялись относительное линение δ и предел прочности при разрыве σ_B, которые сопоставлялись соответствующими характеристиками предварительно недеформированных разцов.

На основе изложенного можно ожидать следующего. Если при дефор- ровании в образцах возникают только обратимые нарушения структуры, в результате проведения отжига все они должны сняться и в образцах лжны восстановиться исходные механические свойства. Если же при формировании в материале образцов создаются необратимые нарушения руктуры, например трещины или поры, то это должно проявиться на ханических свойствах материала, т. е. привести к снижению его пластич-

Таблица 1

Влияние температуры предварительной деформации на механические свойства меди и алюминия

№№ пп.	Т-ра предварит. испытания, °С	Величина предварит. деформац., %	Т-ра промежут. отжига, °С	Т-ра окончат. испытания, °С	Полное относит. удлинение, %	σ_B кГ/мм²
Медь						
1	—	—	—	20	54	20,9
2	20	10	500	20	53	21,5
3	250	10	500	20	41	21,5
Алюминий						
1	—	—	—	20	38	8,2
2	20	14,8	400	20	29	8,0
3	100	10,3	400	20	35	8,5
4	150	12,1	400	20	31	8,6
5	275	8,4	400	20	31	8,0
6	330	10,2	400	20	34	—

ности. Можно ожидать, что эффект будет увеличиваться с ростом степени предварительной деформации.

Результаты первой серии опытов приведены в табл. 1. Из данных этой таблицы видно, что предварительное растяжение при различных температурах вызывает в материале какие-то изменения, которые не устраняются отжигом и приводят к снижению пластичности. На алюминии это явление наблюдается при всех температурах предварительного испытания, в том числе и при комнатной. На меди же снижение пластичности — уменьшение полного относительного удлинения δ наблюдается только после предварительной деформации при повышенной температуре (250°). Если же предварительная деформация меди проводилась при комнатной температуре, то отжиг приводил к полному восстановлению пластичности. Следует отметить еще и то, что при заметном уменьшении относительного удлинения величина предела прочности остается неизменной.

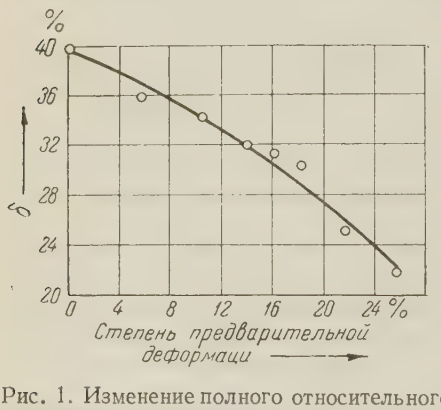


Рис. 1. Изменение полного относительного удлинения δ при разрыве в зависимости от степени предварительной деформации

Исследование влияния степени предварительной деформации при постоянной температуре проводилось на алюминии. Ввиду значительного разброса отдельных измерений (максимальное отклонение от среднего значения в отдельных случаях составляло 20—25% абсолютного значения измеряемой величины) надежными следует считать результаты испытаний при 330° и оценочными — при 100°. В первом случае каждая точка является результатом усреднения 10—15 отдельных измерений. Результаты этой серии опытов приведены для случая предварительной деформации при 330° на рис. 1, а для температуры 100° в табл. 2. Из данных рис. 1 и табл. 2 видно, что в обоих случаях наблюдается очень сильная зависимость пластичности от степени предварительной деформации. С увеличением степени предварительной деформации сильно уменьшается полное относительное удлинение при разрыве (с 40% для недеформированного образца до 25% для образцов, деформированных на 22%), причем уменьшение происходит почти линейно.

Что же касается предела прочности при разрыве σ_B, то он остается постоянным во всех случаях. Это уже отмечалось для случая предварительной

формации меди и алюминия при различных температурах. Точно такие же езультаты получены и при предварительном деформировании до разных епеней при постоянной температуре. Таким образом, судя по значению в, в результате отжига мы получаем восстановление свойств: предел рав- мерной деформации остался прежним. Однако восстановление свойств атериала не является полным, так как олное относительное удлинение при азрыве предварительно деформирован- ых образцов всегда меньше исходного начения. Исключение составляет толь- о случай деформирования меди при омнатной температуре. Все экспери- ентальные данные, полученные в на- ей работе, свидетельствуют о том, что ри растяжении в материале образцов оздаются какие-то нарушения струк- уры, приводящие к уменьшению его ластичности. Нарушения эти являются ень устойчивыми, так как не устра- яются при отжиге.

Таблица 2

Влияние предварительной деформации при 100° с последующим отжигом на пластичность алюминия

№№ пп.	Степень предварит. деформации, %	Полное относит. удлинение, %	σ_B, кГ/мм²
1	0	40,0	8,2
2	6,7	37,5	8,5
3	10,3	35,2	8,5
4	12,7	33,6	—
5	15,2	30,0	8,7
6	20,6	26,0	8,3
7	25,5	22,8	8,0

К сожалению, на нашей установке ы не могли определить значение стинного сопротивления разрыву S_k и не провели металлографических сследований испытанных образцов. Поэтому в настоящее время мы можем ишь констатировать факт появления при растяжении в материале каких-то еобратимых дефектов структуры, приводящих к уменьшению пластично- ти, но ничего не можем сказать о природе этих дефектов.

Сибирский физико-технический
научно-исследовательский институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
16 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Р. Регель, ЖТФ, **26**, в. 2, 359 (1956). [2] С. Т. Кишкин, ДАН, 95, № 4, 789 (1954). [3] С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, **23**, в. 10, 1677 (1953). [4] С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, **25**, в. 1, 66 (1955). [5] С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 1, 78 (1957). [6] С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, **27**, в. 6, 1248 (1957). [7] В. А. Павлов, ДАН, **91**, № 2, 253 (1953). [8] B. J. Nield, A. G. Quarrell, J. Inst. Met., **85**, 480 (1957). [9] И. Л. Миркин, И. И. Трунин, Металловед. и обработка мет., № 6, 2 (1957). [10] И. Л. Миркин, И. И. Трунин, там же, № 11, 25 (1958). [11] В. А. Павлов, К. А. Вшивцева, Физ. мет. и металловед., **1**, в. 3, 538 (1955). [12] В. А. Павлов, К. А. Вшивцева, Физ. мет. и металловед., **1**, в. 2, 261 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПАЛАТНИК и Ю. Ф. КОМНИК

О КИНЕТИКЕ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 14 II 1959)

В работах ([1-4]) рассматривался механизм конденсации металлов в вакууме; настоящее сообщение посвящено изучению кинетики этого процесса. Методами электропроводности и оптической плотности мы исследовали начальную стадию образования конденсатов Bi, Pb, Sn и Sb на «нейтральной» подложке (стекло, коллодий). Металл, испаряемый в вакууме из цилиндрического тигля ([5]), конденсировался на прямоугольную стеклянную пластину, имевшую постоянную температуру или градиент температур от 50 до 200°. Между пластиной и испарителем помещался экран, периодически передвигавшийся в процессе конденсации поперек пластины, на которой таким образом формировался ступенчатый конденсат с различным временем экспозиции каждой ступени.

Если в тончайшем слое металл не дает аномальной дисперсии света, то оптическая плотность S тонкого слоя конденсата пропорциональна поверхностной плотности Q г·см$^{-2}$ сконденсированного на подложке металла, независимо от размера и числа частиц образовавшегося «двумерного коллоида» ([6]). Для пленок Bi, Pb, Sn, Sb толщиной $< 60-100$ Å нами подтверждена линейная зависимость $S = \beta Q$. Для Bi $\beta = 0{,}95 \cdot 10^5$ г$^{-1}$·см^2, для кристаллической сурьмы $\beta = 1{,}26 \cdot 10^5$ г$^{-1}$·см^2; для Al мы нашли, по данным ([7]), $\beta = 2{,}96 \cdot 10^5$ г$^{-1}$·см^2.

На рис. 1 представлена зависимость S от времени конденсации τ, характеризующая процесс накопления конденсата при разных температурах подложки. Как видно из рис. 1, в начальный период конденсации скорость $dQ/d\tau = \gamma\, dS/d\tau$ возрастает от нуля до некоторого практически постоянного значения (в данном эксперименте $dQ/d\tau = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ г·см$^{-2}$·сек$^{-1}$). Чем выше температура подложки, тем это возрастание медленнее. Таким образом, коэффициент аккомодации α в начальный период конденсации растет от нуля до некоторого постоянного значения.

На рис. 1 приведена также зависимость электросопротивления $R(\tau)$ для Bi при указанных температурах. R полоски Bi, осаждаемого на стекло через щель шириной 1 мм, измерялось на приборе ЭПД-07, приспособленном для непрерывной автоматической записи. Как видно из кривой $R(\tau)$, по прошествии времени τ_{ρ_0} электросопротивление резко падает со временем конденсации, что соответствует срастанию частиц Bi в сплошной слой ([8, 9]). Сравнение кривых $S(\tau)$ и $R(\tau)$ показывает, что стабилизация скорости конденсации $dQ/d\tau$ наступает задолго до такого срастания. Отношение «латентных» периодов электропроводности (τ_{ρ_0}) и стабилизации скорости $dQ/d\tau$ (τ_{q_0}) составляет $\tau_{\rho_0}/\tau_{q_0} \simeq 3$ и с увеличением температуры меняется незначительно.

Криволинейные участки $S(\tau)$ на рис. 1 хорошо описываются формулой

$$S = A\tau^q = A_1(\nu\tau)^q. \qquad (1)$$

В интервале $20-80°$ q изменяется от 1,8 до 2,4. Коэффициент A является функцией температуры T подложки и плотности молекулярного

потока ν ат·см$^{-2}$·сек$^{-1}$, а коэффициент A_1 — функцией только T, представленной на рис. 2.

Аналогичные результаты получены для Pb, Sn и Sb. Показатель степени q изменяется еще слабее: для Pb и Sn от 1,8 до 2 в интервале 20—150°; для Sb $q \simeq 2$ в интервале 60—110°. Однако при приближении к критическим температурам конденсации ([4]) наблюдается более значительный рост q. Так, при приближении к температуре $T_{1кр}$ (выше которой конденсация происходит не в кристаллической фазе, а в жидкой; для Bi $T_{1кр} = 97°$, для Pb и Sn $T_{1кр} \simeq 160—170°$) q возрастает до 2,5. Для Sb вблизи $T_{2кр}$ (выше которой конденсация вообще не происходит; $T_{2кр} \simeq 110—130°$ для ν в пределах $10^{-9}—10^{-7}$ г·см$^{-2}$·сек$^{-1}$) образование конденсата затягивается на время $\tau_н$, возрастающее с увеличением T.

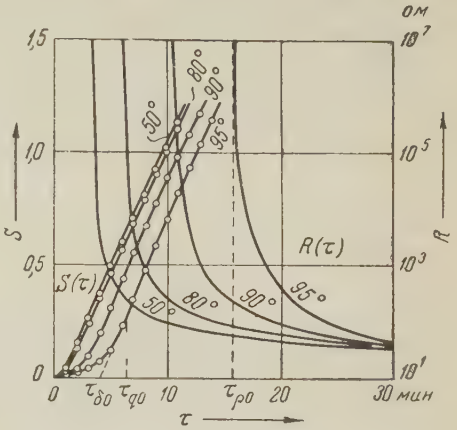


Рис. 1. Зависимости оптической плотности S и электросопротивления R слоя Bi от времени конденсации τ

Ниже дается трактовка полученных экспериментальных данных, исходя из развития теории двумерного состояния ([1], [2], [4]).

Молекулы металлического пара (как полиатомные молекулы, так и атомы ([10])) адсорбируются поверхностью подложки, образуя двумерный пар. При некотором пересыщении последнего возникают устойчивые двумерные зародыши кристаллической или жидкой фазы ([4]). Среднее время τ_1 пребывания молекул в «двумерном паре» (до реиспарения с подложки) равно, по Я. И. Френкелю ([2]):

$$\tau_1 = \tau_{01} e^{U_0/kT}, \qquad (2)$$

где U_0 — теплота адсорбции, τ_{01} — коэффициент, не зависящий от T.

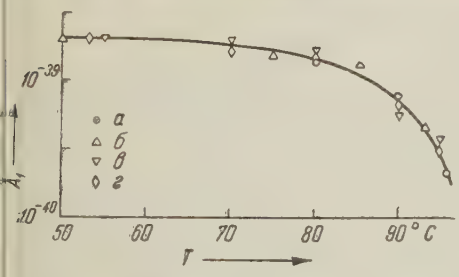


Рис. 2. Зависимость $A_1(T)$ для Bi. — $\nu = 6{,}02 \cdot 10^{13}$ ат/см^2·сек; $б$ — $2{,}1 \cdot 10^{14}$; $в$ — $3{,}44 \cdot 10^{14}$; $г$ — $4{,}8 \cdot 10^{14}$

Численная плотность n ат·см$^{-2}$ и степень подвижности молекул в двумерном паре определяют скорости зарождения и роста частиц конденсата. Нами выведена зависимость n от времени конденсации τ в начальный ее период (до образования зародышей конденсата):

$$n(\tau) = \nu\tau_1 (1 - e^{-\tau/\tau_1}). \qquad (3)$$

При $T > T_{2кр}$ максимальная плотность $\nu\tau_1$ не дает достаточного пересыщения, в результате чего образование критических зародышей не осуществляется и конденсации не происходит. При $T_{1кр} < T < T_{2кр}$ или $T < T_{1кр}$ двумерный пар к моменту $\tau_н$ начала конденсации достигает пересыщения, достаточного для появления двумерных зародышей кристаллической или жидкой фазы. С момента $\tau_н$ функция $n(\tau)$ изменяет свой вид:

$$n(\tau) = \nu\tau_1 (1 - e^{-\tau/\tau_1}) - \frac{L(\tau)}{1 - \sigma(\tau)}, \qquad (4)$$

где $L(\tau)$ — число атомов, перешедших в конденсат; $\sigma(\tau)$ — площадь, занимаемая конденсатом, приходящаяся на 1 см^2 подложки; $L(\tau) \sim \sigma(\tau)/\sigma_0$; σ_0 — площадь подложки, занимаемая в среднем одним атомом.

Заметим, что рост двумерных зародышей за счет атомов двумерного пара происходит не только в плоскости подложки, но и перпендикулярно к ней. Чем меньше скорость конденсации, тем легче осуществляется объемный рост частиц (термодинамически более выгодный, чем рост плоских частиц). В объемном росте частиц принимают участие не только атомы двумерного пара, но и непосредственно из молекулярного пучка. В целом процесс накопления конденсата на подложке описывается функцией $Q(\tau)$. Применив математический аппарат, разработанный А. Н. Колмогоровым для случая объемной кристаллизации ([11]), найдем выражения для искомых кинетических функций $\sigma(\tau)$ и $Q(\tau)$:

$$\sigma(\tau) = 1 - e^{-a_1\Omega_1}; \quad Q(\tau) = 1 - e^{-a_2\Omega_2}, \tag{5}$$

где

$$\Omega_1 = \int_{\tau_н}^{\tau} b(\tau') \left[\int_{\tau'}^{\tau} c_1(\tau'')\, d\tau''\right]^2 d\tau', \qquad \Omega_2 = \int_{\tau_н}^{\tau} b(\tau') \left[\int_{\tau'}^{\tau} c_2(\tau'')\, d\tau''\right]^3 d\tau';$$

a_1 и a_2 — константы, учитывающие форму и условия зарождения и роста частиц (например, для $Q(\tau)$ предполагается зарождение на поверхности подложки, а рост частиц — в полупространстве); $b(\tau)$ — скорость зарождения частиц; $c_1(\tau)$ — скорость роста в плоскости подложки; $c_2(\tau)$ — средняя скорость роста в объеме.

Вычисление $n(\tau)$ (4) оказалось нелинейной задачей, так как $\sigma(\tau)$ есть функция $b(\tau)$ и $c_1(\tau)$, зависящих, в свою очередь, от $n(\tau)$. Решение возможно методом последовательных приближений. Укажем нулевое приближение. Полагая постоянными скорости c_1 и c_2 и одновременное зарождение b центров, находим

$$\begin{aligned} \sigma(\tau) &= 1 - \exp\left[-a_1' bc_1^2(\tau - \tau_н)^{q_1}\right] \simeq a_1' bc_1^2(\tau - \tau_н)^{q_1}, \\ Q(\tau) &= 1 - \exp\left[-a_2' bc_2^3(\tau - \tau_н)^{q_2}\right] \simeq a_2' bc_2^3(\tau - \tau_н)^{q_2}, \end{aligned} \tag{6}$$

где $q_1 = 2$, $q_2 = 3$, а в случае убывания c_1 и c_2 имеем $q_1 < 2$ и $q_2 < 3$. Из электронномикроскопических снимков следует, что число b весьма велико (например, для конденсатов Ag и Au $b \sim 10^7$ см$^{-2}$ ([12])), а для некоторых металлов еще больше: $\sim 10^{14}$ см$^{-2}$ ([10])). Полагая, что c_1 и c_2 порядка v, найдем после подстановки (6) в (4), что вблизи $\tau_н$ функция $n(\tau)$ имеет максимум. При $\tau > \tau_н$ плотность $n(\tau)$ быстро снижается — пересыщение двумерного пара резко падает. Следовательно, зарождение частиц происходит лишь в начальной стадии конденсации и заканчивается за короткое время — вблизи максимума $n(\tau)$. При $\tau > \tau_н$, в связи с убыванием n, скорости $c_1(\tau)$ и $c_2(\tau)$ с началом конденсации уменьшаются. В дальнейшем, когда расстояния между зародившимися частицами становятся меньше длины пробега за время жизни на подложке молекул двумерного пара, весь молекулярный пучок расходуется на формирование конденсата (при $\alpha = 1$); скорость $c_2(\tau)$ стабилизируется (рис. 1).

Степень неравенств $q_1 < 2$, $q_2 < 3$ определяется интенсивностью выделения конденсированной фазы. Так, если скорость зарождения b уменьшается (например, с ростом T), то q_1 и q_2 увеличиваются. Можно показать, что при $T \simeq {}^1/_2 T_{2кр}$ $b(\tau)$ имеет максимум. Следовательно, с повышением температуры (${}^1/_2 T_{2кр} < T < T_{2кр}$) дисперсность конденсата должна уменьшаться.

Указанные выводы теории двумерного состояния подтверждаются экспериментальными данными настоящей работы (зависимости $S(\tau)$, $\tau_{\rho_0}(T)$, $q(T)$, ниспадающая зависимость $A_1(T)$, отражающая характер изменения $b(T)$, наличие латентного периода конденсации и пр.) и данными других авторов. Так, из работ ([12, 13]) четко видно, что частицы Ag, Au и других металлов возникают при конденсации практически одновременно, и в дальнейшем новые частицы действительно более не появляются. Дисперс-

рость конденсата большого ряда металлов уменьшается с ростом T [14] с уменьшением температуры плавления металла ([10], [15]) (или, точнее, го критической температуры $T_{2кр}$ — см. выше). Малые скорости конденсации благоприятствуют объемному росту частиц ([16]) и т. д.

Вместе с тем теория двумерного состояния позволяет предсказать и овые явления. Например, «латентный» период конденсации τ_{δ_0} (рис. 1)

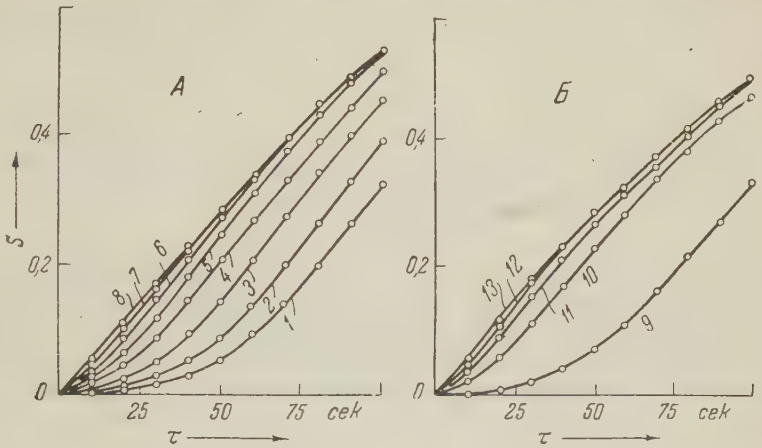


Рис. 3. Изменение конфигурации кривых $S(\tau)$, полученных при осаждении Bi при 95°, в зависимости от средней толщины слоя δ_0, предварительно нанесенного при 95° ($А$) и при 20° ($Б$). δ_0 (в Å): *1*—0; *2*—0,2; *3*—0,6; *4*—1,7; *5*—3,0; *6*—5,7; *7*—9,0; *8*—13,2; *9*—0; *10*—0,2; *11*—0,55; *12*—1,7; *13*—3,6

можно искусственно уменьшить или совсем упразднить, если на подложке предварительно создать готовые зародыши. На рис. 3$А$ видно, как меняется конфигурация кривых $S(\tau)$ при 95° с увеличением средней толщины δ_0 слоя Bi, предварительно нанесенного на подложку при этой же температуре. При $\delta_0 = 13$ Å период τ_{δ_0} уменьшается до нуля. При 20° τ_{δ_0} исчезает при $\delta_0 = 2$Å. Тот же эффект исчезновения τ_{δ_0} возникает при осаждении Bi при 95°, если предварительный слой $\delta_0 = 2$Å нанесен при 20° (рис. 3$Б$). Предварительное нанесение тончайших конденсированных «слоев» других металлов также вызывает эффект уменьшения или исчезновения «латентного» периода конденсации τ_{δ_0}.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
13 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Семенов, ЖРФХО, **62**, 33 (1930). [2] Я. И. Френкель, Zs. f. Phys., 6, 117 (1924). [3] С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. [4] Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, ДАН, **124**, № 4 (1959). Ю. Ф. Комник, Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, Изд. АН СССР, ОТН, № 11, 193, (1957). [6] Maxwell-Garnett, Phyl. Trans. Roy. Soc., **203**A, 385 (1904); 205A, 237 (1906). [7] Г. В. Розенберг, Оптика тонкослойных покрытий, 1958. А. Н. Шальников, ЖЭТФ, **9**, 255 (1939). [9] П. М. Морозов, М. М. Бутслов, ЖТФ, **16**, 857 (1946). [10] H. Levinstein, J. Appl. Phys., **20**, 306 (1949). [11] А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. матем. № 3, 355 (1937). [12] T. A. McLauchlan, R. S. Sennett, G. D. Scott, Canad, J. Res., sec. A, 18, 530 (1950). [13] R. S. Sennett, T. A. McLauchlan, G. D. Scott, Canad. J. Phys., **30**, 370 (1952). [14] G. Hass, Ann. d. Phys., **31**, 245 (1938). [15] М. М. Уманский, В. А. Крылов, ЖЭТФ, **6**, 691 (1936). [16] R. S. Sennett, N. W. Scott, J. Opt. Soc. Am., **40**, 203 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН и Д. Я. СВЕТ

О ЛУЧЕИСПУСКАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Описанным ранее ([1]) методом модуляционной рефлектометрии по величине коэффициента отражения определялась лучеиспускательная способность поверхности металлической ванны в видимой и близкой инфракрасной областях спектра. В качестве приемника лучистой энергии для последней применялся германиевый фотодиод, измерения с которым были выполнены в двух участках спектра с эффективными длинами волн 1,0 и 2,0 μ*.

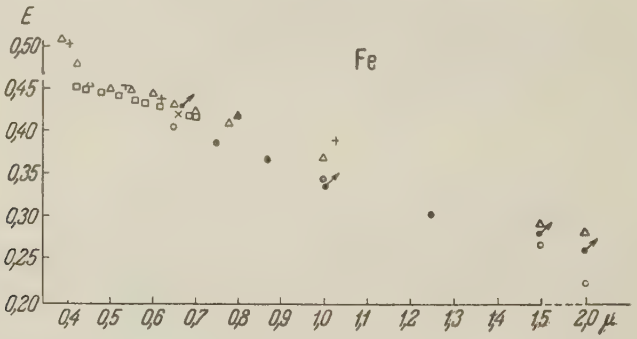


Рис. 1

Результаты определений лучеиспускательной способности для различных металлов приведены на рис. 1—4. Все измерения на модуляционном рефлектометре (*а*) производились вблизи температуры затвердевания (кристаллизации). Для сравнения точками *б* на тех же рисунках нанесены данные по лучеиспускательной способности в жидком состоянии, полученные методом сравнения излучения поверхности металлической ванны с излучением черного тела, в работах: ([2]) — для меди и серебра, ([3], [4]) — для железа; данные для никеля взяты из таблицы работы в ([5]).

Для выяснения связи между лучеиспускательной способностью металлов в жидком и твердом состояниях на этих же графиках светлыми точками нанесены значения лучеиспускательной способности, вычисленные по данным для спектральных коэффициентов отражения для тех же металлов, при комнатной температуре, полученных в работах ([6-12])**.

При сравнении полученных результатов прежде всего обращает на себя внимание отсутствие существенного различия не только в характере спектрального распределения, но и в численных значениях коэффициентов

---

* Для измерений в видимой области использовался сурьмяно-цезиевый фотоэлемент.
** Черными точками обозначены данные для металлических зеркал, осуществленных методом напыления.

учеиспускательной способности для твердого и жидкого состояний у всех сследованных металлов в видимой области спектра.

Увеличение лучеиспускательной способности металлов в жидком состоянии по сравнению с твердым в близкой и.-к. области спектра качественно, о-видимому, можно объяснить температурным фактором, в частности,

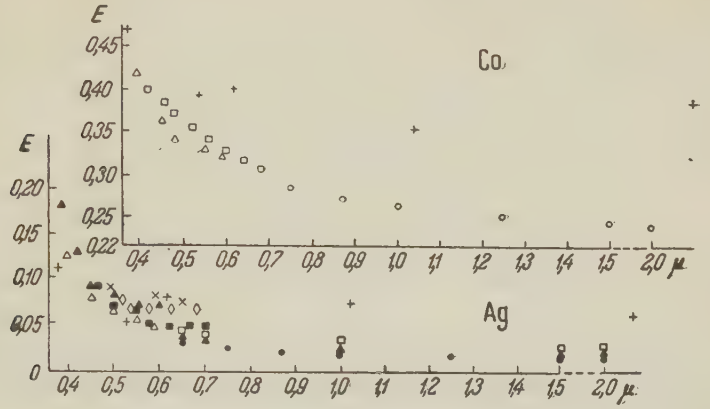


Рис. 2

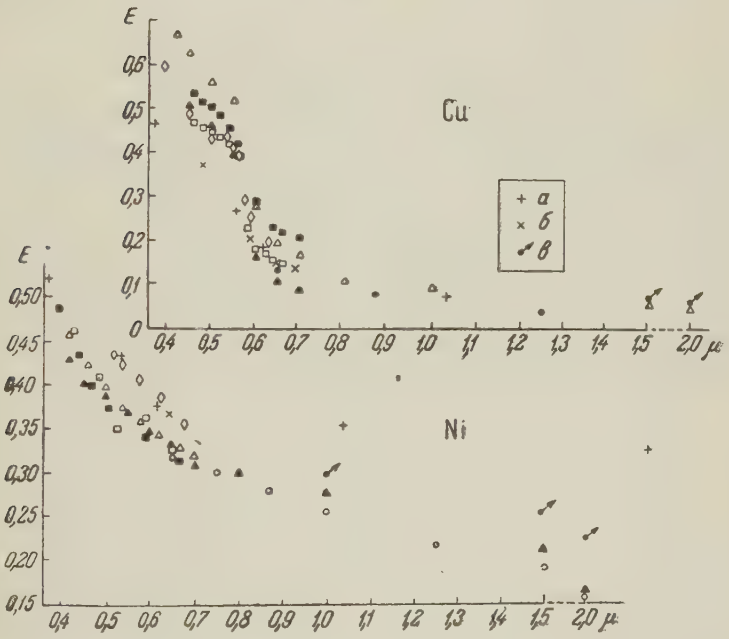


Рис. 3

вменением электропроводности с температурой. Это находит некоторое одтверждение в экспериментальных данных (точки *б*) по лучеиспускательной способности никеля при температуре 1110° и меди при 900°, полученных в [13]. Аналогичные [13] результаты получены в [14]. Для железа ри температуре 1245° результаты, полученные в [13], такой отчетливой ртины не дают. Возможной причиной этого является, с одной стороны, едостаточная степень чистоты железной ванны в опытах по рефлектометрии, а с другой, — нулевое значение температурного коэффициента лучеиспускательной способности железа, которое, по данным автора [13], соответствует длине волны порядка 1,3 μ.

Температурный характер изменения лучеиспускательной способности металлов в жидком состоянии качественно иллюстрируют также данные,

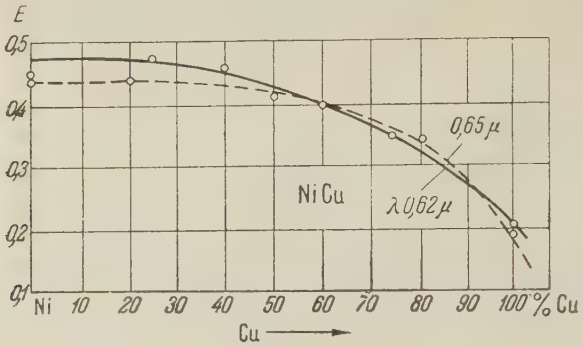


Рис. 4

полученные для расплава NiCu при λ 0,65 μ в ([15]); последние хорошо подтверждаются результатами, полученными для сплавов того же состава на модуляционном рефлектометре* при λ 0,62 μ.

Поступило
31 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Самарин, Д. Я. Свет, ДАН, **108**, № 1 (1956). [2] C. M. Stubbs, Proc. Roy. Soc., A, **488**, 195 (1913). [3] Д. Я. Свет, Проблемы металлургии, Изд. АН СССР, 1954. [4] M. N. Dastur, N. A. Gokcen, J. Metals, **188**, № 11 (1950). [5] Temperature, its Measurment and Control in Science and Industry, N. Y., 1941. [6] Hagen, Rubens, Königl. preuss. Akad. der Wiss. zu Berlin Sitzungsber., **23**, 467 (1910). [7] Mendenhall, Ingersoll, Phys. Rev., **25**, 1 (1907). [8] Laue, Martens, Phys. Zs., **8**, 853 (1907). [9] Minor, Ann. d. Phys., ser. 4, **10**, 581 (1903). [10] J. Pfestorf, Ann d. Phys., ser. 4, **81**, 906 (1926). [11] W. Coblentz, International Critical Tables, **5**, 242, 1926. [12] H. Landolt—R. Börnstein, Phys.-Chem. Tab. **3**, T. 1, 2 (1935). [13] D. J. Price, Proc. Phys. Soc., 59, № 331 (1947). [14] L. Ward, Phys. Soc., **69**, № 435B, 339 Proc. (1956). [15] D. Smith, J. Chipman, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., J. of Metals, 4 VI, 643 (1952).

* Измерения выполнялись В. В. Гришиным и С. П. Нарышкиным.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. Г. БЕРГ и И. Н. АВЕРКО-АНТОНОВИЧ

О ПРИРОДЕ СВЕТИМОСТИ МРАМОРА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 19 XI 1958)

В литературе (1) давно описаны явления свечения некоторых веществ лмаз, мрамор, фосфорит, плавиковый шпат) при небольшом нагревании к. Это явление получило название термолюминесценции. Термолюминесенция — процесс необратимый, вследствие чего кристаллы, один раз свевшиеся, теряют способность светиться в дальнейшем, т. е. при повторном нагревании они уже больше не светятся (2). Однако в литературе имеются казания (3), что такие вещества могут вновь приобретать утраченную способность светиться под влиянием некоторых «возбудителей» (например, етовых или катодных лучей).

По современным представлениям, термолюминесценция объясняется едующим образом. При поглощении достаточно коротковолнового света непроводящих веществах происходит отрыв электронов от атомов (иония). Оторвавшиеся электроны могут локализоваться вблизи каких-либо фектов кристаллической решетки, причем энергетическое состояние этих ектронов остается более высоким, чем нормальное. Для освобождения ектронов с мест локализации требуется некоторая энергия, которая мо-ет черпаться из тепловой энергии тела при повышении температуры.

Нами наблюдалось довольно яркое свечение природного мрамора при нагревании его до температуры ~ 180—200° и были исследованы некоторые ойства образцов до свечения и после его прекращения. Полученные результаты трудно согласовать с приведенным выше объяснением причин етимости. Ниже приводятся результаты исследования некоторых свойств рамора до и после свечения и новое объяснение причин светимости.

Для исследования были взяты различные образцы от крупнокристаллического до почти микрокристаллического мрамора отечественного, а также екоторые образцы месторождений других стран (например, каррарский рамор — Италия), причем все образцы обладали способностью светиться, с различной интенсивностью. (Светятся даже некоторые виды плотных вестняков, но значительно слабее.) Были исследованы на светимость другие формы природного карбоната кальция: арагонит и кальцитовые алактиты. У них никакого свечения не наблюдалось. Наиболее ярко свелись образцы крупнокристаллического мрамора, причем начало свечения наблюдалось у них при несколько более низких температурах. Время, течение которого наблюдается свечение мрамора, зависит от величины уска и длится (при температуре 160—200°) в течение получаса и более. а рис. 1 представлен светящийся образец мрамора, сфотографированный полностью затемненном помещении за счет собственного светового излучения. Далее были исследованы некоторые физико-химические свойства мрамора до свечения и после его окончания. Были сняты термограммы, рентгенограммы, изучены объемные изменения, протекающие в процессе свечения, и механическая прочность на излом до и после свечения.

Термографические исследования были проведены с целью выяснения опроса о том, сопровождается ли процесс свечения тепловым эффектом.

Исследования показали, что никаким заметным тепловым эффектом свечение не сопровождается.

Рентгенографическое исследование кристаллического мрамора показало, что линии на рентгенограмме с образцов мрамора до и после свечения несколько отличаются: до свечения они размыты, а после — становятся более резко очерченными.

Испытание объемных изменений заключалось в тщательном измерении длин брусков мрамора по трем перпендикулярным направлениям до и после свечения. Измерения производились в обоих случаях при комнатной температуре. Результаты повторных измерений показали, что объем после свечения увеличивается в среднем на 0,5%.

Примеры:

1. До свечения	19084,93 мм³	100%
После свечения	19188,00 мм³	100,54%
2. До свечения	64172,53 мм³	100%
После свечения	64467,64 мм³	100,46%

Измерения прочности исходного и просвеченного мрамора на излом показали резкое снижение прочности брусков после свечения. Так, если, например, брусок давал прочность на излом 25—27 кг/см², то после свечения прочность его не превышала 9—10 кг/см², т. е. прочность на излом мрамора после свечения составляла лишь 37% от прочности исходного образца.

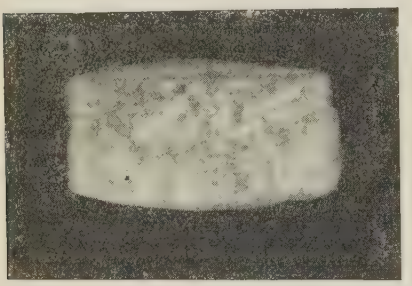


Рис. 1. Светящийся кусок мрамора

Результаты проведенных исследований не могут быть объяснены термолюминесценцией. Мы считаем возможным дать другое объяснение причин светимости мрамора: мрамор, как порода метаморфогенная, образуется под влиянием сильного давления (и, возможно, повышенной температуры), которое неизбежно должно влиять на кристаллическую решетку карбоната кальция, несколько деформируя ее и, возможно, даже уменьшая объем кристаллической массы. При нагревании может произойти восстановление нормальной кристаллической структуры кальцита. Это, естественно, уменьшит прочность связи отдельных кристаллов, что подтверждается резким уменьшением прочности брусков мрамора на излом. Одновременно происходит, по-видимому, трение между отдельными кристаллами, что может сопровождаться свечением (триболюминесценция).

Увеличение объема мрамора после свечения также легко объясняется «распрямлением» деформированной кристаллической решетки.

Еще одно подтверждение изложенного объяснения светимости — это отсутствие свечения в сталактите, представляющем собой кристаллический карбонат кальция (кальцит), образовавшийся из раствора на поверхности земли, где кристаллическая решетка его не подвергалась деформации.

Образцы мрамора, нагретые и отсветившие один раз, подвергались облучению ультрафиолетовыми, катодными и рентгеновскими лучами, но способность светиться у них не восстанавливалась. Это и понятно, так как воздействие каких-либо лучей не может изменить объем или деформировать кристаллическую решетку кальцита.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
12 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Wiedemann, G. C. Schmidt, Ann. Phys. Chem., 54, 604 (1895).
[2] П. Прингейм, М. Фогель, Люминесценция жидких и твердых тел, ИЛ, 1948.
[3] О. Д. Хвольсон, Курс физики, 2, 144, 1923.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ХИМИЯ

А. А. БЕРЛИН, Г. Л. ПОПОВА и Е. Ф. ИСАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 2 III 1959)

Ранее сообщалось о синтезе новой группы производных акрилового да — полиэфиракрилатов ([1]).

В настоящем сообщении исследовалась связь между строением полиэфир-рилатов, их способностью к трехмерной полимеризации и физико-меха-ническими свойствами полимеров.

В качестве объектов исследования взяты диметакрилат-(бис-этиленгли-ль)-фталат, диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)-фталат, диметакрилат-с-триэтиленгликоль)-фталат, диметакри-т-(бис-триэтиленгликоль)-себацинат, тетра-акрилат-(бис-глицерин)-фталат и тетраме-трилат-(бис-глицелин)-себацинат.

Указанные вещества отличались величи-й и гибкостью групп, образующих попе-чные связи пространственной структуры олимера, а также числом реакционноспособ-ых двойных связей.

Полимеризация проводилась в блоке при мпературе 65 и 20—25° в присутствии пе-киси бензоила.

В результате изучения кинетики полиме-ризации было установлено, что процесс по-лимеризации тетра- и октафункциональных лиэфиракрилатов во всех случаях прохо-л с индукционным периодом, в течение торого вязкость и показатель преломления изменились.

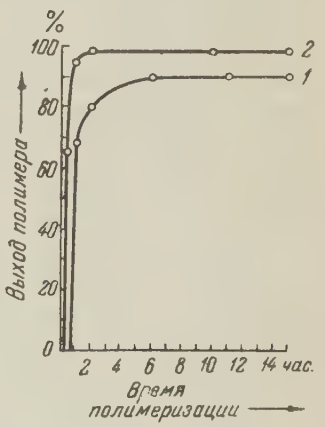


Рис. 1

В последующий период имело место мгновенное желирование всей ссы мономера с полной потерей текучести и переходом в нерастворимые хмерные полимеры.

Для выяснения влияния молекулярной функциональности полиэфир-рилатов на их способность к трехмерной полимеризации сравнивали рости полимеризации октафункционального тетраметакрилат-(бис-гли-ин)-фталата (рис. 1, *1*) и тетрафункционального диметакрилат-(бис-три-ленгликоль)-фталата (рис. 1, *2*). Как видим, с увеличением числа двой-х связей скорость полимеризации эфиров резко возрастает.

Октафункциональные полиэфиракрилаты (тетраметакрилат-(бис-глице-н)-фталат и -себацинат) в отличие от тетрафункциональных полиэфир-рилатов способны в присутствии перекиси бензоила образовывать стекло-разные полимеры при 20—25° (рис. 2).

Рассмотрение кривых рис. 2 показывает, что при полимеризации окта-нкциональных полиэфиракрилатов при температуре 20—25° в присут-ии 1%-й перекиси бензоила через пять суток образуется 70% нераство-

римого полимера. Дальнейшая полимеризация проходит медленнее. Выход нерастворимого полимера достигает 82—85% только через 15 суток.

Сравнение кривых *1* и *2* рис. 2 показывает, что скорость полимеризации различных эфиров одной и той же функциональности зависит от удаленности реакционноспособных групп друг от друга.

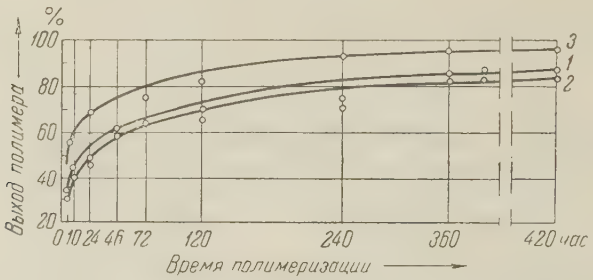


Рис. 2

Так, тетраметакрилат-(бис-глицерин)-себацинат (кривая *2*) полимеризуется медленнее, чем тетраметакрилат-(бис-глицерин)-фталат (кривая *1*), что можно объяснить пространственным влиянием радикала, заключенного между двойными связями мономера.

В процессе работы было установлено, что кислород воздуха ингибирует реакцию полимеризации полиэфиракрилатов, а введение сиккатива (сиккатив 7640—35,5%-й раствор в уайт-спирите сплава резината кобальта с высыхающим маслом и свинцово-марганцевым линолеатом) устраняет это явление. Как видно из рис. 2, введение сиккатива увеличивает скорость полимеризации октафункциональных эфиров при температуре 20—25° (кривая *3*).

Выход нерастворимого полимера через пять суток достигал 85% и через 10 суток 92%. Дальнейшая выдержка в течение 20 суток приводила к увеличению выхода полимера только на 3%.

Различие в строении полифункциональных смешанных эфиров метакриловой кислоты безусловно должно отразиться на величине объемных усадок при полимеризации и на физико-механических свойствах полимеров.

Исследование кинетики усадочных явлений при полимеризации полиэфиракрилатов показало:

1. В ряду тетрафункциональных эфиров с увеличением расстояния между функциональными группами объемные усадки уменьшались. Так диметакрилат-(бис-этиленгликоль)-фталат имел объемную усадку, равную 5,4%, а диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)-себацинат 1,6%. Это указывает на то, что с увеличением расстояния между двойными связями в мономере образуются полимеры с более рыхлой упаковкой макромолекул (²).

2. В ряду октафункциональных полиэфиракрилатов изменение расстояния между парами двойных связей практически не влияет на объемные усадки при полимеризации. Так, тетраметакрилат-(бис-глицерин)-фталат и тетраметакрилат-(бис-глицерин)-себацинат имели равную усадку (0,5%).

Этот факт находится в полном согласии с положением о влиянии на объемные усадки при трехмерной полимеризации величины и гибкости «сшивающих групп».

Действительно, удаление диметакрилатглицериновых групп в молекулах исследованных октафункциональных полиэфиракрилатов не изменяет расстояния между парами соседних цепей и, следовательно, практически не сказывается на изменении объема на первой стадии трехмерной полимеризации мономера.

Влияние строения полифункциональных эфиров метакриловой кислоты физико-механические свойства полимерых продуктов характеризовали ичиной удельной ударной вязкости и твердости. Данные испытаний зико-механических свойств полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства полимеров*

опыта	Полимер	Уд. ударн. вязкость, кГ/см·см²	Твердость по Бринелю, кГ/мм²
1	Политриэтиленгликольдиметакрилат	2,0	10,9
2	Полидиметакрилат-(бис-этиленгликоль)-фталат	6,0	24,0
3	Полидиметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)-фталат	10,8	26,7
4	Полиметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)-фталат	19,3	30,5
5	Полиметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)-себацинат	25,5	40

* Полимеры неплавкие, нерастворимые, выдерживают нагревание до 220—260°.

Как видим, удельная ударная вязкость и твердость неплавких стеклоразных полимерных полиэфиракрилатов возрастает с уменьшением плотсти упаковки сшитых цепных макромолекул (опыты №№ 1—4) и увеличием гибкости сшивающих групп (опыты №№ 4 и 5).

Повышение твердости с увеличением величины и гибкости поперечных зей, по-видимому, есть, следствие уменьшения внутренних напряжений, ычно возникающих вследствие объемных усадок при переходе от монора к полимеру.

Таким образом, полиэфиракрилаты открывают возможности получения лимеров с минимальным изменением объема и сочетанием высокой теплойкости, твердости и ударной вязкости.

В этом отношении полимеры полиэфиракрилатов имеют значительные еимущества перед известными типами неплавких полимерных продуктов, о открывает перед нами широкие перспективы применения в качестве язующих армированных пластиков, литьевых масс, компаундов, комнентов клеевых и лаковых композиций, специальных паст и других типов лимерных материалов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
авиационных материалов

Поступило
23 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, ДАН, **123**, № 2 (1958).
. С. Клименков, В. А. Каргин, А. Н. Китайгородский, Сборн. мия и физ.химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 231.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

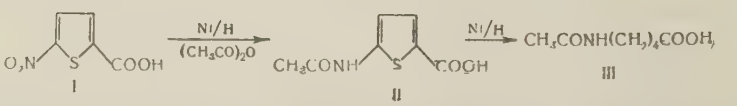
ХИМИЯ

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, М. М. ПОЛОНСКАЯ, Б. П. ФАБРИЧНЫЙ
и И. Ф. ШАЛАВИНА

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 25 II 1959)

Ранее (1) нами было показано, что при действии скелетного никеля ($Ni_{ск}$) на 5-нитро-2-тиофенкарбоновую кислоту I образуется δ-аминовалериановая кислота. Выход ее, однако, был незначительным. Исходя из того наблюдения, что гидрогенолиз ацетиламинокислот ряда тиофена протекает с лучшим выходом, чем гидрогенолиз соответствующих им аминокислот (2), мы сделали попытку повысить выход, используя в качестве среды для реакции уксусный ангидрид. В этих условиях промежуточный продукт 5-амино-2-тиофенкарбоновая кислота могла бы образовать более устойчивую 5-ацетиламино-2-тиофенкарбоновую кислоту II, что должно было благоприятно сказаться на выходе алифатической ацетиламинокислоты III:



I II III

Однако из смеси, образовавшейся при реакции, нам удалось выделить лишь ацетиламинокислоту II. Так как последняя при действии $Ni_{ск}$ в водной среде (3) образует III, то из данных нашего опыта следует, что уксусный ангидрид действует на $Ni_{ск}$ как на десульфуризующий агент дезактивирующе. Этот вывод подтвердился и на других примерах: 2-нитротиофен и 4-нитро-2-тиофенкарбоновая кислота также образуют при нагревании с $Ni_{ск}$ в уксусном ангидриде соответствующие ацетиламиносоединения, а 3,5-динитро-2-метилтиофен восстанавливается до ацетиламинонитропроизводного. Таким образом, в указанных условиях реакция $Ni_{ск}$ с нитропроизводными тиофена останавливается на стадии образования ацетиламиносоединения, иными словами, процесс сводится к восстановительному ацетилированию.

Влияние растворителя на восстановительные свойства $Ni_{ск}$ при гидрогенолизе производных тиофена отмечалось ранее (4), но о способности уксусного ангидрида подавлять десульфуризующую функцию $Ni_{ск}$ при его действии на нитропроизводные тиофена в литературе, насколько мы имели возможность убедиться, не упоминается. Укажем в связи с этим, что наша попытка получить ацетиламинокислоту II способом, предложенным для восстановительного ацетилирования некоторых нитросоединений (5), а именно, действием цинка в среде уксусной кислоты и ее ангидрида, осталась безуспешной, так как продукт осмолился.

При идентификации 5-ацетиламино-2-тиофенкарбоновой кислоты II мы столкнулись с тем обстоятельством, что приведенные в литературе данные о ее свойствах противоречивы. Хартаф (6), ссылаясь на работу Штейнкопфа и Мюллера (7), приводит для нее т. пл. 272—273°, хотя они указывают эту константу для 4-ацетиламино-2-тиофенкарбоновой кислоты.

мпейн и Арчер ([8]), описывая получение ацетиламинокислоты II окис-нием 5-ацетиламино-2-тиофенальдегида (IV), также приводят для нее пл. 271—272°, тем самым подтверждая цифру, ошибочно приведенную ртафом. Впервые на это несоответствие обратили внимание Цимерман-рейг и Уиллис ([9]), но позднее они же ([10]) пришли к заключению, что в ру-х Штейнкопфа была ацетиламинокислота II, а не изомерная 4-ацетил-кино-2-тиофенкарбоновая кислота. Наконец, в 1957 г. Тируфле и Шан ([11]) общили о получении II с т. пл. 272° омылением ее метилового эфира.

Поскольку т. пл. (230—232°) полученной нами ацетиламинокислоты, торой в соответствии со способом ее образования мы приписывали строе-е II, не совпадала с указанной выше (272°), необходимо было подтвердить ложение ацетиламиногруппы в ядре. С этой целью ацетиламинокислота т. пл. 230—232° была нагрета в вакууме; при этом в результате декарбо-илирования с хорошим выходом образовался 2-ацетиламинотиофен с т. пл. 0—160,5°; изомерный 3-ацетиламинотиофен ([12]) имеет т. пл. 147—148°. альнейшее подтверждение строения II для вещества с т. пл. 230—232° ло найдено в том, что полученные из него метиловый и этиловый эфиры ели т. пл. 171,5° и 161—162°, точно соответствующие литературным дан-м ([11], [13]), и резко отличались по этим константам от полученных нами иров 4-ацетиламино-2-тиофенкарбоновой кислоты (135—136° и 116—7°). Весьма показательным является и тот факт, что ацетиламинокислота (т. пл. 230—232°) при гидрогенолизе и последующем нагревании обра-вавшегося продукта с соляной кислотой дала хлоргидрат δ-аминовале-ановой кислоты, из которого была получена δ-бензоиламиновалериановая слота.

В свете этих данных у нас возникли сомнения в отношении достовер-ости экспериментальных данных Кампейна и Арчера ([8]) (см. выше). Уже мая возможность окисления альдегида IV в кислоту II раствором Фе-инга казалась маловероятной, так как в литературе ([14]) имеются указания, о ароматические альдегиды не окисляются этим реактивом. Тем не менее, ы сочли необходимым попытаться воспроизвести опыт Кампейна и Ар-ра. При стоянии альдегида IV с реактивом Фелинга действительно по-вился осадок закиси меди. После отделения осадка к фильтрату была до-влена соляная кислота до кислой реакции*. При этом выпало вещество т. пл. 273—274° (испр.), имевшее эквивалент нейтрализации (э. н.) 188. ю этим свойствам оно было почти идентично продукту окисления, описан-ому Кампейном и Арчером (т. пл. 271—272°, э. н. 182), и близко по зна-нию э. н. к ацетиламинокислоте II (э. н. 185). Однако это вещество не держало N и S и, как выяснилось в дальнейшем, представляло собой слый тартрат калия (т. пл. 273—274°, э. н. 188,2). Создается впечатление, о Кампейн и Арчер, вследствие своеобразного стечения обстоятельств овпадение температур плавления и близость э. н.), приняли эту кислую ль за ацетиламинокислоту II**.

Наши попытки окислить альдегид IV в кислоту II действием окиси ребра, а также $KMnO_4$ в пиридине оказались безуспешными: в обоих слу-ях получалось некристаллизующееся окрашенное вещество.

Экспериментальная часть

5-Ацетиламино-2-тиофенкарбоновая кислота II. К перемешиваемому раствору 7,0 г нитрокислоты I (т. пл. 157—158°, лучена из 2-йодтиофена ([13])) в 175 мл уксусного ангидрида, нагретому 40°, прибавлено около 30 г свежеприготовленного $Ni_{ск.}$ Температура при м поднялась до 85°. Смесь охлаждалась до 60° и далее перемешивалась

* В работе Кампейна и Арчера о подкислении не упоминается, но без этой операции тиламинокислота не могла бы выпасть из раствора, имевшего щелочную реакцию на фе-ифталеин.

** В работе ([8]) данные элементарного анализа вещества с т. пл. 272—273° не приведены.

1,5 часа при 65—70°. Теплый раствор отфильтровывался от Ni, осадок промывался горячим уксусным ангидридом и ацетоном. Объединенные фильтраты упаривались досуха в вакууме, остаток растворялся в разбавленной щелочи, затем раствор отфильтровывался и подкислялся соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались. Вес 4,6 г (выход 61,3%). После кристаллизаций из воды т. пл. 230—232° (разл.)*.

Средний выход (из 6 опытов) 47% от теоретического.

	Найдено %:	C	45,63;	45,46;	H	4,01;	3,85;	N	7,27; 7,22; S 17,32; 17,34
$C_7H_7O_3NS$.	Вычислено %:	C	45,39;		H	3,81;		N	7,56; S 17,31

При попытке омылить ацетиламиногруппу нагреванием II с соляной кислотой получить хлоргидрат 5-амино-2-тиофенкарбоновой кислоты не удалось; безрезультатной оказалась и попытка омыления ацетиламинокислоты нагреванием с раствором гидроокиси бария.

Метиловый эфир ацетиламинокислоты II. К суспензии 3,0 г ацетиламинокислоты II в 100 мл эфира постепенно прибавлялся эфирный раствор 2,3 г диазометана. Выделение азота шло медленно. Смесь оставлялась на ночь. Растворитель отгонялся. В остатке получено 3,3 г вещества с т. пл. 165—168°. После кристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 171—171,5° (испр.). Литературные данные ([11]): т. пл. 172°.

	Найдено %:	C	47,92;	48,13;	H	4,63;	4,56;	N	7,03; 7,07; S 15,93; 15,76
$C_8H_9O_3NS$.	Вычислено %:	C	48,22;		H	4,55;		N	7,03; S 16,10

Этиловый эфир ацетиламинокислоты II получен действием раствора диазоэтана на ацетиламинокислоту II; после перекристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 161—162° (испр.). Литературные данные ([13]): т. пл. 160—162°.

	Найдено %:	C	50,57;	50,68;	H	5,10;	5,08;	N	6,75; 6,62; S 14,87; 14,88
$C_9H_{11}O_3NS$.	Вычислено %:	C	50,69;		H	5,20;		N	6,57; S 15,04

Гидрогенолиз ацетиламинокислоты II. К нагретому до 60° перемешиваемому раствору 3,15 г II в 100 мл воды и 30 мл концентрированного раствора аммиака добавлялось около 18 г $Ni_{ск}$, хранившегося под водой. Перемешивание при 65—70° продолжалось 3 часа. Ni отфильтровывался и промывался теплой водой. Фильтраты упаривались в вакууме. Остаток (2,6 г) закристаллизовался при стоянии, т. пл. 72—73°. Полученное вещество растворялось в 50 мл разбавленной (1 : 1) HCl, раствор кипятился 3 часа, затем HCl отгонялась в вакууме. Образовавшийся хлоргидрат после переосаждений эфиром из раствора в изопропиловом спирте имел т. пл. 85—87°. Литературные данные ([15]) для хлоргидрата δ-аминовалериановой кислоты: т. пл. 84—86°. Хлоргидрат обработкой бензоилхлоридом в присутствии NaOH и $NaHCO_3$ превращен в δ-бензоиламиновалериановую кислоту с т. пл. 103—106°. Литературные данные ([16]): т. пл. 106—107°.

	Найдено %:	C	65,19;	65,03;	H	6,98;	6,91		
$C_{12}H_{15}O_3N$.	Вычислено %:	C	65,14;		H	6,83			

Декарбоксилирование ацетиламинокислоты II. 1,0 г II расплавлялся при обычном давлении в приборе для вакуумной сублимации (температура бани 230°), расплав выдерживался 5 мин. при т. пл., а затем возгонялся при температуре бани 125—130° и давлении 4 мм. Получено 0,6 г (выход 80%) 2-ацетиламинотиофена с т. пл. 158,5—159,5° (испр.). После перекристаллизации из $CHCl_3$ вещество имело т. пл. 160—160,5° (испр.). При этой же температуре расплавилась смесь этого вещества

* Т. пл. зависит от скорости нагревания.

образцом 2-ацетиламинотиофена (т. пл. 161—162°), приготовленного по известному способу ([17]).

	Найдено %:	C 51,07; 50,95;	H 5,03; 4,98;	N 9,72; 9,69;	S 22,78; 22,71
C_6H_7ONS.	Вычислено %:	C 51,04;	H 5,00;	N 9,92	S 22,71

4-Ацетиламино-2-тиофенкарбоновая кислота. Восстановительным ацетилированием 9,0 г 4-нитро-2-тиофенкарбоновой кислоты при 65—70° и времени перемешивания 14 час. получено 0,96 г (выход 10%) 4-ацетиламино-2-тиофенкарбоновой кислоты, которая после перекристаллизации из разбавленного спирта (с углем) имела т. пл. 273—274° (разл.). Литературные данные ([7]): т. пл. 272—273°.

	Найдено %:	C 45,17; 45,37;	H 3,74; 3,96;	N 7,12; 7,25;	S 17,00; 17,19
$C_7H_7O_3NS$.	Вычислено %:	C 45,39;	H 3,81;	N 7,56;	S 17,31

Метиловый эфир 4-ацетиламино-2-тиофенкарбоновой кислоты был получен действием диазометана на 4-ацетиламино-2-тиофенкарбоновую кислоту. Т. пл. 135—136° (испр.), после кристаллизации из воды.

	Найдено %:	C 48,22; 47,98:	H 4,58; 4,56;	S 15,86; 15,90
$C_8H_9O_3NS$.	Вычислено %:	C 48,22	H 4,55;	S 16,10

Этиловый эфир 4-ацетиламино-2-тиофенкарбоновой кислоты был получен действием диазоэтана на ацетиламинокислоту; т. пл. 116—177° (из воды и из смеси *н*-гексана с бензолом).

	Найдено %:	C 50,56; 50,71;	H 5,27; 5,24;	S 14,97; 14,92
$C_9H_{11}O_3NS$.	Вычислено %:	C 50,69;	H 5,20;	S 15,04

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, ДАН, **100**, 461 (1955). [2] Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, ЖОХ, **28**, 3 (1958). [3] N. P. Buu-Hoi, M. Sy, C. R., **242**, 2011 (1956). [4] A. T. Blomquist, J. Prager, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1804 (1955). [5] M. Kohn, O. Krasso, J. Org. Chem., **13**, 329 (1948). [6] H. D. Hartough, Thiophene and its Derivatives, N. Y., 1952, p. 380. [7] W. Steinkopf, P. J. Müller, Ann., **448**, 210 (1926). [8] E. Campaigne, W. L. Archer, J. Am. Chem. Soc., **75**, 989 (1953). [9] J. Cymerman-Craig, D. Willis, Chem. and Ind., 1953, 797. [10] J. Cymerman-Craig, D. Willis, J. Chem., Soc., **1955**, 1071. [11] J. Tirouflet, J. P. Chane, C. R., **245**, 80 (1957). [12] Motoyama, Nismura, Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **78**, 788 (1957); РЖХим, 1958, 6. 46768. [13] O. Dann, Ber., **76**, 419 (1943). [14] B. Tollens, Ber., **14**, 1950 (1881). [15] Губен, Методы органической химии, **2**, ч. 1, М.— Л., 1941, стр. 54. [15] C. Räth, Ann., **489**, 107 (1931). [16] O. Wallach, Ann., **312**, 180 (1900). [17] W. Steinkopf, Ann., **493**, 17 (1914). [18] P. Reynaud, K. Delaby, Bull. Soc. Chim., **955**, 1614.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ХИМИЯ

А. И. КАМНЕВА, М. Я. ФИОШИН, А. И. ЕФИМЕНКОВА,
Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ и Л. А. МУЗЫЧЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 II 1959)

Процесс электрохимической конденсации моноэфиров дикарбоновых кислот представляет значительный практический и теоретический интерес в связи с возросшей потребностью в высокомолекулярных дикарбоновых кислотах и их эфирах. Этот процесс протекает на аноде при электролизе раствора соли моноэфира в неводном или водном электролитах ([1]). В настоящей работе был впервые получен методом электросинтеза ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты, применяемый как основной компонент высококачественных смазочных материалов ([2]).

Неводные электролиты, использовавшиеся ранее для получения диметилового эфира себациновой кислоты ([3], [4]), не удобны для практического использования реакции электрохимической конденсации вследствие трудности выделения диэфира из электролита. Кроме того, как нам удалось установить, использование метанола или этанола в качестве реакционной среды для получения ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты невозможно в связи с протеканием реакции переэтерификации. Продуктами электролиза в данном случае являются смешанные диэфиры. Опубликованные ранее данные по использованию водных электролитов для получения диэтилового эфира себациновой кислоты указывают на малый выход продуктов электросинтеза ([1]).

Электросинтез ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты в данном исследовании осуществлялся в водном электролите следующего состава: 300—400 г/л моно-2-этилгексилового эфира адипиновой кислоты, 30—50 г/л K_2CO_3 и 600—700 мл воды. Анод и катод — платиновые. Диафрагма отсутствует. Температура электролита 20—30°. Плотность тока на аноде изменялась в широких пределах от 10 до 60 а/дм^2, и было показано, что в этом интервале выход основного продукта — ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты — не меняется, а плотность тока влияет лишь на соотношение побочных продуктов электролиза. Для более полной переработки моноэфира, содержащегося в растворе, необходимо пропустить 1,3 теоретического количества электричества. Выход ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты составил 55% от теоретического.

Особенностью электролиза моно-2-этилгексилового эфира адипиновой кислоты является сильное пенообразование, приводящее к уносу электролита. Для устранения пенообразования был применен метод изолирующей экстракции. В качестве экстрагирующего вещества был использован диэтиловый эфир, слой которого, находясь поверх электролита, извлекал нейтральные продукты электролиза.

При электролизе водного раствора моноэфира адипиновой кислоты на аноде могут происходить следующие процессы:

$$OH^- - e \rightarrow OH_{адс}, \qquad (1)$$

$$ROOC(CH_2)_4COO^- - e \rightarrow ROOC(CH_2)_4COO^{\cdot}, \quad (2)$$

е $R - CH_3CH(C_2H_5)CH_2(CH_2)_2CH_2$.

Радикал $ROOC(CH_2)_4COO^{\cdot}$, вероятно, переходит в более энергети-ски устойчивое состояние путем отщепления CO_2:

$$ROOC(CH_2)_4COO^{\cdot} \rightarrow ROOC(CH_2)_4^{\cdot} + CO_2. \quad (3)$$

ри очень высоких анодных потенциалах, достигаемых на платиновом ектроде при значительных плотностях тока, происходит перевозбужде-ие радикала $ROOC(CH_2)_4^{\cdot}$, в результате которого возможно протекание акции:

$$ROOC(CH_2)_4^{\cdot} + {}^{\cdot}(CH_2)_4COOR \rightarrow ROOC(CH_2)_3CH^{\cdot\cdot} + ROOC(CH_2)_3CH_3. \quad (4)$$

Возможно, что в некоторых случаях источником образования биради-лов может быть реакция (5).

$$ROOC(CH_2)_4^{\cdot} + OH_{адс} \rightarrow ROOC(CH_2)_3CH^{\cdot\cdot} + H_2O. \quad 5)$$

Все соединения, обнаруженные и идентифицированные в данной работе, ляются продуктами взаимодействия между радикалами, образовавшимися результате реакций 1, 3, 4 или 5.

В составе фракции, выкипающей в интервале 90—220°/2 мм, кроме этилгексилового эфира валериановой кислоты, образующейся по реакции были найдены 2-этилгексиловые эфиры одноосновных кислот —окси-лериановой и пентеновой, образующиеся соответственно в реакциях:

$$ROOC(CH_2)_4^{\cdot} + OH_{адс} \rightarrow ROOC(CH_2)_4OH, \quad (6)$$

$$ROOC(CH_2)_3CH^{\cdot\cdot} \rightarrow ROOC(CH_2)_2CH = CH_2. \quad (7)$$

средней фракции, выкипающей в пределах 250—260/2 мм рт. ст., при-тствуют ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты, образующийся реакции (8):

$$2ROOC(CH_2)_4^{\cdot} \rightarrow ROOC(CH_2)_8COOR, \quad (8)$$

также ди-2-этилгексиловый эфир 4-октен-1,8-дикарбоновой кислоты

$$2ROOC(CH_2)_3CH^{\cdot\cdot} \rightarrow ROOC(CH_2)_3CH = CH(CH_2)_3COOR. \quad (9)$$

остатке от перегонки под вакуумом (свыше 260°/2 мм рт. ст.) обна-жено соединение, которое образуется в результате реакции, протекаю-ей с участием трех радикалов:

$$2ROOC(CH_2)_4^{\cdot} + {}^{\cdot\cdot}CH(CH_2)_3COOR \rightarrow ROOC(CH_2)_3CH\begin{matrix}(CH_2)_4COOR\\(CH_2)_4COOR\end{matrix} \quad (10)$$

олучающийся три-2-этилгексиловый эфир 5-пропил-5'''-карбокси-нонан-1,9-карбоновой кислоты, находясь в смеси с ди-2-этилгексиловым эфиром бациновой кислоты, должен улучшать его вязкостные характеристики термоокислительную стойкость.

Характерно, что среди продуктов электролиза не обнаружены соедине-я, которые могли бы образоваться в результате взаимодействия ради-алов $OH_{адс}$ и $ROOC(CH_2)_4COO^{\cdot}$, т. е. H_2O_2, $ROOC(CH_2)_4COOOH$ и $OOC(CH_2)_4COO - OOC(CH_2)_4COOR$. Из этого следует, что перекисноводо-дная теория электросинтеза Кольбе, развивавшаяся в последнее время лесстоном [5], в данном случае не оправдывается. Аналогичные выводы елал на основе электроннорадикальной теории Сугино [6] относительно емы электросинтеза Кольбе

Однако при наличии некоторого сходства с электросинтезом Кольбе электрохимическая конденсация моноэфиров дикарбоновых кислот является более сложным процессом, и на нее не могут быть полностью перенесены те закономерности, которые были установлены для простейшего случая электролиза одноосновных карбоновых кислот.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
17 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Brown, G. Walker, Ann., **261**, 125 (1891). [2] А. И. Динцес, А. В. Дружинина, Синтетические смазочные масла, М., 1958. [3] Пат. ФРГ 854508 (1952). [4] W. Fuchs, E. Dickersbach-Baronetzky, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **57**, 675 (1955). [5] S. Glesstone, A. Hickling, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 333 (1939). [6] K. Sugino, J. Electrochem. Soc. Japan, **25**, 348 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА, Ю. В. ОРЛОВА,
Ю. П. СИМАНОВ и Л. М. КОВБА *

О НОВОМ РЯДЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ Na_2BeF_4

Фторберилла г натри я (Na_2BeF_4) впервые был получен Мариньяком (1) из одного раствора. Им обнаружены были две кристаллические формы Na_2BeF_4, которые иногда кристаллизовались из раствора вместе. Кристаллы одной формы оказались ромбически бипирамидальными, другой формы — моноклинно-призматическими.

Рентгеновское исследование ромбической модификации Na_2BeF_4 произвели Г. С. Жданов и Н. Г. Севастьянов (2), затем Даниэль и Чейшвили (3). Авторы работы (3) нашли, что ромбическая модификация Na_2BeF_4 принадлежит к тому же структурному типу, как и силикаты группы оливина Ca_2SiO_4, Mg_2SiO_4, $CaMgSiO_4$ и др.

В работах Тило (4,5,6) затем Роя и Осборна (7) и Торопова (8) было установлено, что все полиморфные формы Na_2BeF_4, образующиеся при нагревании ромбической модификации Na_2BeF_4 и выделяющиеся из расплава, также являются структурными аналогами модификации Ca_2SiO_4. При испарении водного раствора Na_2BeF_4 наряду с ромбической его модификацией часто выделяются кристаллы в виде иголочек.

Рентгенограммы растертых игольчатых кристаллов и ромбических оказываются идентичными, очевидно, поэтому в работах (6) и (8) игольчатые кристаллы и были приняты за γ-модификацию Na_2BeF_4, к тому же, как нами выяснено, период вдоль оси иголочки очень близок к одному из параметров γ-модификации.

В настоящей работе мы произвели термографическое и рентгеновское исследование игольчатых кристаллов Na_2BeF_4, полученных из водного раствора, и нашли, что они являются новой самостоятельной модификацией Na_2BeF_4, которую в дальнейшем мы будем называть δ-Na_2BeF_4,.

Исследование δ-Na_2BeF_4. Игольчатые кристаллы Na_2BeF_4 получались испарением в платиновой чашке в эксикаторе над серной кислотой раствора Na_2BeF_4, к которому добавлялось 2—3 капли 40% плавиковой кислоты на 50 мл раствора. Иногда наряду с игольчатой формой наблюдалась кристаллизация и ромбической γ-формы Na_2BeF_4.

Игольчатые кристаллы отделялись платиновой проволокой на столике микроскопа от ромбиков, переносились на фильтровальную бумагу и в течение нескольких дней сушились в эксикаторе над серной кислотой.

	Найдено %	Na 35,07; 35,01;	Be 6,67
Na_2BeF_4.	Вычислено %	Na 35,09;	Be 6,86

Содержание натрия определялось в виде натрий-цинк-уранилацетата (9), бериллий определен в виде BeO (10).

Удельный вес δ-Na_2BeF_4, определенный в ксилоле, оказался равным $d_4^{18}=2{,}406\pm0{,}002$. Удельный вес ромбической формы Na_2BeF_4 $d_4^{20}=2{,}455$ (2).

* Рентгеновские исследования произведены Ю. П. Симановым и Л. М. Ковба.

Термограмма нагревания, приведенная на рис. 2, показывает, что если для исследования взять γ - Na_2BeF_4, то превращения происходят при следующих температурах *:

$$\gamma\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{220^\circ} \alpha'\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{326^\circ} \alpha\text{-}Nae_2BeF_4 \xrightarrow{600^\circ} \text{расплав.}$$

На рис. 3 изображена термограмма нагревания δ-формы Na_2BeF_4. Превращения в данном случае происходят при следующих температурах:

$$\delta\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{405^\circ} \varepsilon\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{435^\circ} \eta\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{500^\circ}$$

$$\leftarrow \theta\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{545^\circ} \varkappa\text{-}Na_2BeF_4 \xrightarrow{580^\circ} \text{расплав.}$$

Этот ряд, очевидно, соответствует монотропным превращениям, так как на термограммах охлаждения препаратов, нагретых до 560°, термические эффек-

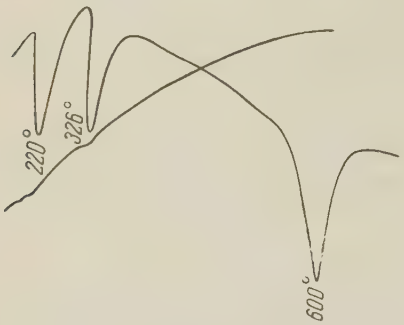


Рис. 2. Термограмма нагревания γ-Na_2BeF_4

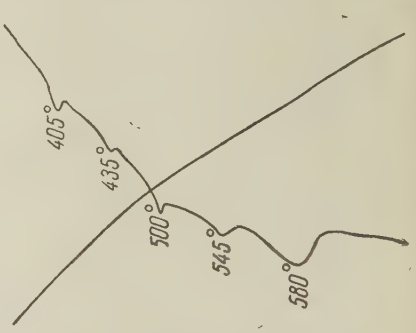


Рис. 3. Термограмма δ-Na_2BeF_4

ты отсутствуют, а на термограммах при повторном нагревании обнаруживается только эффект плавления Na_2BeF_4. Иногда при повторном нагревании обнаруживается эффект при 500°. Температура плавления Na_2BeF_4 зависит от того, какая модификация была взята для исследования. Если в качестве исходного вещества мы брали γ-модификацию, то плавление наступало при 600—610°, эта температура соответствует равновесию α-Na_2BeF_4 с расплавом, если же нагревать δ-Na_2BeF_4, то плавление происходило около 580°. На некоторых термограммах эффект плавления был размытый, по-видимому, вследствие того, что вещество плавилось в интервале температур. Растворимость ромбической и игольчатой формы Na_2BeF_4 нами была определена ранее ([11]). Вначале мы полагали, что игольчатая форма Na_2BeF_4, выделяющаяся из раствора вместе с ромбической, представляет собой моноклинную модификацию, описанную Мариньяком ([1]). Растворимость при 20° игольчатых кристаллов Na_2BeF_4 (δ-Na_2BeF_4) равнялась 1,7 г в 100 г раствора. Растворимость γ-Na_2BeF_4 1,37 г в 100 г раствора. При внесении в раствор насыщенной по отношению к игольчатой форме Na_2BeF_4(δ) кристаллов ромбической формы γ -Na_2BeF_4 растворимость начинала постепенно снижаться и в твердой фазе наблюдалось увеличение количества ромбических кристаллов. Это показывает, что δ-Na_2BeF_4 является метастабильной модификацией.

Рентгенографическое исследование ряда превращений δ-Na_2BeF_4. При медленном испарении раствора Na_2BeF_4 удалось получить сравнительно крупные игольчатые кристаллы β-модификации Na_2BeF_4. Это дало нам возможность снять рентгенограмму вращения монокристалла δ-Na_2BeF_4 в камере РКУ-86 на трубке БСВ с Cu-анодом

* Для полиморфных форм Na_2BeF_4 Тило ([4]) ввел обозначения, аналогичные обозначениям полиморфных форм Ca_2SiO_4.

К статье Новоселовой, Орловой, Симанова, Ковба, стр. 93

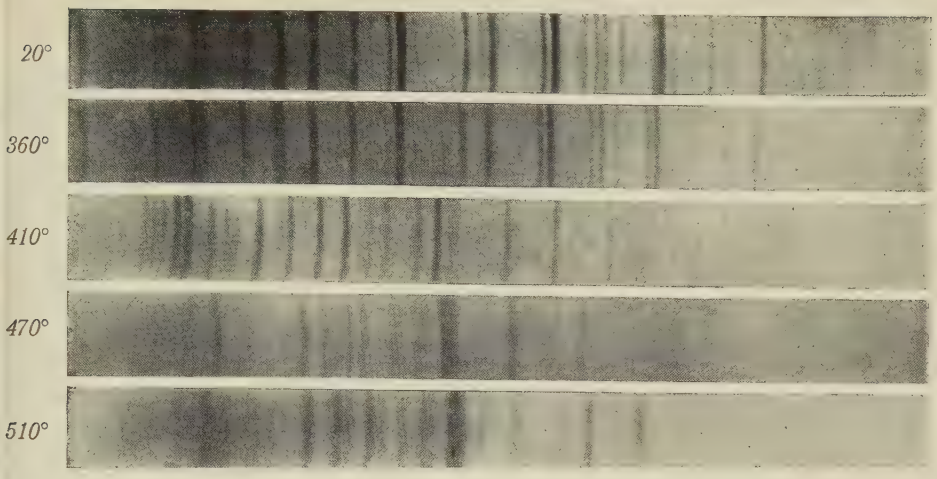


Рис. 1. Рентгенограммы δ-Na_2BeF_4 при различных температурах

К статье А. Е. Пожидаева, стр. 217

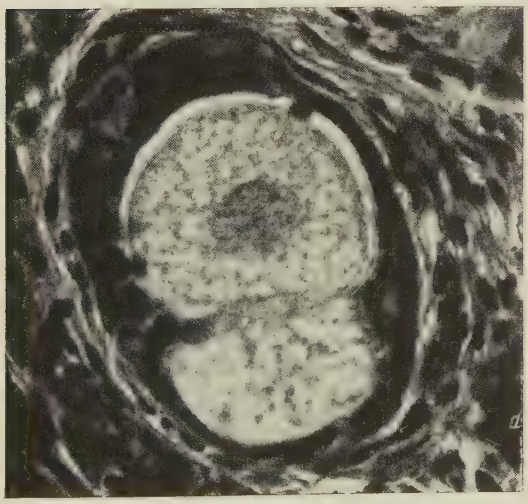


Рис. 1. Партеногенетическое дробление ооцита первичного фолликула. Стадия 2 бластомеров. *а*—капля смолы; окраска железным гематоксилином по Ясвоину. Ок. 10, об. 90

Таблица 1

ставление результатов рентгенографического исследования превращений δ-Na_2BeF_4 с превращениями γ-Na_2BeF_4

в (ис-ая). къем-20°	ε-фаза. Т-ра съемки 410°		η-фаза. Т-ра съемки 470°		θ-фаза. Т-ра съемки 510°		γ-фаза		β-фаза		α-фаза		α′-фаза	
d, кХ	*I*	*d*, кХ	*I*	*d*, кХ	*I*	*d*, кХ	*I*	*d*, кХ	*I*	*d*, кХ	*I*	*d*, кХ	*I*	*d*, кХ
7,22														
					2	5,98								
	5	5,14												
4,86			5	4,52										
	9	4,45												
	10	4,26												
4,16					10	4,14								
4,02														
	5	3,91	8	3,93	6	3,91					7	3,87		
	5	3,62					8	3,67						
			5	3,542	5	3,528								
	8	3,354												
			2	3,261										
3,160														
	7	3,074												
			6	3,035	7	3,035								
					5	2,987								
2,886							10	2,915						
			6	2,860										
	8	2,851			6	2,812								
						2,764					9	2,81		
			5	2,700	5				8	2,69			10	2,71
	9	2,680				2,684	9	2,650			9	2,668		
			5	2,610	6	2,601								
	6	2,531			5	2,525								
			5	2,443			10	2,440						
2,430														
2,368							10	2,365	70	2,37			8	2,35
			5	2,316										
	6	2,294			60ш	2,30			30	2,26				
			8	2,211							10	2,198	9	2,216
	9	2,208			10	2,189								
			2	1,174										
2,148	5	2,157			6	2,161			100	2,14			9	2,166
2,095					3ш	2,085			40	2,08				
2,040													8	2,033
2,004			2	1,973	5	1,966			40	1,95				
	6	1,950	5	1,959										
	5	1,919			5	1,943					9	1,943		
1,841					5	1,818	10	1,842					9	1,920
1,809	7	1,808												
			6	1,765										
	2ш	1,76												
1,744					6	1,749	9	1,752						
					1ш	1,715								
1,703													7	1,694
1,683														
	6	1,672												
1,648	2ш	1,64	2 м	1,64	6	1,631								
	2	1,594			2	1,548	9	1,596						

Примечания. 1. Совпадение некоторых линий ε-фазы с линиями α-Na_2BeF_4 яется случайным, что следует из способности ε-фазы к закалке. 2. Для величины раз сравнения γ, α, α' нами взяты средние значения результатов измерений, имею-хся в работах (4), (5), (6), (8) и наших. Относительные интенсивности взяты по на-м снимкам на Cu-аноде. Для β-фазы значения d и I/I_0 взяты из работы Н. А. Торо-а (3).

и определить путем индицирования экваториальных рефлексов осевой р раметр a гексагональной решетки, оказавшийся равным: 8,297±0,003 к Из рентгенограмм качания на камере РКОП (с последующим уточнени по порошковому снимку) мы получили $c = 4{,}85 \pm 0{,}01$ кХ. Число формул ных единиц в элементарной ячейке $z = 3$.

Из-за несовершенства имевшихся в нашем распоряжении монокриста лов мы не смогли определить дифракционный класс. Систематическ погасаний отмечено не было.

Рентгенографическое исследование препаратов при повышенных те пературах производилось нами в рентгеновской камере Липсона и Вил сона (фирмы «Уникам») ([12]). Препараты помещались в тонкостенные капи ляры из стекла пирекс. Мелкие кристаллики δ-фазы, отобранные под ми роскопом, насыпались в капилляры без предварительного растирани Рентгеносъемки производились у трубки БСВ с Cu-анодом при напряжен 30—35 киловольт.

Были получены рентгенограммы при температурах:

1) 20° (исходный препарат δ-Na_2BeF_4), 2) 360° (до 1-го эффекта), 3) 41 (после 1-го эффекта), 4) 470° (между 2-м и 3-м эффектами), 5) 510° (меж 3-м и 4-м эффектами).

Эти снимки воспроизведены на рис. 1.

После каждой съемки при повышенной температуре производилась съе ка того же препарата при 20°. Сравнение всех рентгенограмм, «горячих» «холодных», подтвердило наличие фазовых превращений, отмеченных термограммах нагревания δ-фазы *, и их необратимость. Рентгенограмм снятые 1) при температурах, лежащих выше соответствующих термич ских эффектов, и 2) после охлаждения до $t = 20°$, отличались лишь нек торым сдвигом линий, происходящим по всей вероятности вследствие ан зотропии теплового расширения.

Сравнение величин межплоскостных расстояний высокотемпературны фаз с имеющимися в литературе данными для γ, α′, α и β** модификац Na_2BeF_4 указывает на то, что δ-фаза может рассматриваться как исходн для образуемого ею собственного ряда полиморфных разностей, не совп дающих с таковыми для ряда γ-Na_2BeF_4 (см. табл. 1). Интересно отметит что исследованный нами ряд превращений не обнаруживает сходст с превращениями Ca_2SiO_4.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Marignac, Ann. Chim. Phys. (4), **30**, 45 (1873). [2] Г. С. Жданов Н. Г. Севастьянов, ДАН, **22**, 70 (1939). [3] H. O. Daniel, L. Tschesch wili, Zs. f. Krystallogr., **103**, 178 (1941). [4] E. Thilo, H. Schröder, phys. Chem., **197**, 397 (1951). [7] W. Jahn, E. Thilo, Zs. anorg. u. allgem. Che **274**, 72 (1953). [6] E. Thilo, F. Lieban, Zs. phys. Chem., **199**, 125 (195 [7] D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., **37**, 7 (1954). [8] Н. Торопов, И. Л. Щетникова, Журн. неорг. хим., 2, 1392 (1957). [9] H. H. Ba ber, I. H. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1625 (1928). [10] L. Moser, J. Si ger, Monatsh. f. Chem., **48**, 673 (1927). [11] О. И. Воробьева, А. В. Новос лова, А. Г. Жасмин, Ю. П. Симанов, Журн. неорг. хим., **1**, 516 (195 [12] H. Lipson, A. Wilson, J. Scient. Instrum., **18**, 144 (1941).

---

* Рентгеновское исследование образцов при температуре выше 545° — для подтвер дения 4-го эффекта — не могло быть произведено из-за сильного взаимодействия фто бериллата с боросиликатным стеклом пирекс.

** Для модификаций γ, α′, α и β приведены значения d, соответствующие наибо интенсивным линиям на рентгенограммах.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ХИМИЯ

А. М. ПОНИЗОВСКИЙ и Н. М. ВЛАДИМИРОВА

РАСТВОРИМОСТЬ СИСТЕМЫ Na, Mg ‖ Cl, HCO_3—H_2O

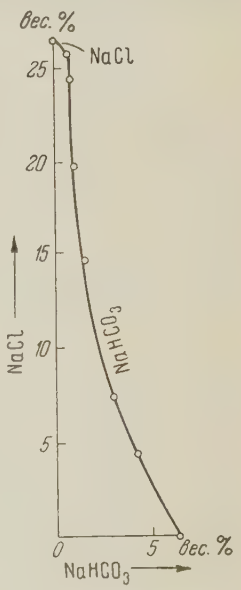
(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 XI 1958)

Данные по растворимости в системе Na, Mg ‖ Cl, HCO_3 — H_2O весьма раничены ([1],[2]).

Изучение системы мы проводили при температуре ~0° и $P_{CO_2} = 4$ атм. бота осуществлялась в автоклаве из винипласта. В дно автоклава впаива- пористую стеклянную пластинку (от фильтра Шот- № 4) и игольчатый кран, с помощью которых ществляли отделение жидкой фазы и отбор про- для анализа. В крышку автоклава вмонтировали трубки: через одну из них, закрывающуюся обкой, загружали реагенты и продували углекис- й газ для вытеснения воздуха из автоклава перед налом опыта, другая служила для подачи угле- слого газа из баллона. В крышку вставляли так- гильзу для термометра (для опытов пользовались мометром с делением шкалы 0,5°). Давление за измеряли манометром на редукторе.

При исследовании автоклав помещали в холо- льник типа «Днепр», где смеси перемешивали с мощью аппарата для встряхивания. Постоянство мпературы в холодильнике поддерживалось с точ- стью ±0,2°.

В качестве исходных веществ применяли хлори- ый магний марки ч., хлористый натрий ч. д. а. и новной карбонат магния марки ч. Жидкую фазу ализировали на содержание ионов магния, хлора бикарбоната. Количество натрия вычисляли по зности. Твердую фазу анализировали микроскопи- ски. Равновесие в системе наступало на вторые- етьи сутки. Об установлении равновесия судили основании схождения данных анализов жидкой зы через сутки.



Тройная система NaCl — $NaHCO_3$ — H_2O при $P_{CO_2} = 4$ атм и температуре ~0°

Данные растворимости системы, выраженные в весовых процентах и Иенеке, приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Диаграмма равновесий систе- Na, Mg ‖ Cl, HCO_3 — H_2O содержит четыре поля кристаллизации лей: бикарбоната натрия, пятиводного карбоната магния, хлористого трия и шестиводного хлористого магния (рис. 2). Весьма важно, что зна- тельную часть (свыше 50%) площади диаграммы занимает поле бикарбо- та натрия. В данной системе, как и в составляющей ее тройной системе Cl — $NaHCO_3$ — H_2O, изученной нами, бикарбонат натрия вытесняется растворов хлористым натрием (рис. 1 и 2).

С повышением P_{CO_2} поле бикарбоната натрия будет существенно увели- ваться за счет поля карбоната магния. При этом размеры полей хлоридов трия и магния останутся практически неизмененными.

Таблица 1

Данные растворимости Na, Mg || Cl, HCO_3 — H_2O при $P_{CO_2} = 4$ атм и ~ 0°

№№ точек	Состав растворов, вес. %						Индексы по Иенеке			Твердые фазы
	HCO_3	Cl	Na	Mg	сумма солей	H_2O	HC	Mg	H_2O	
1	0,44	15,71	10,35	—	26,50	73,50	1,60	—	1811,7	$NaHCO_3$+NaCl
2	0,83	15,86	8,67	1,02	26,38	73,62	2,95	18,20	1772,8	$NaHCO_3$+NaCl
3	0,88	14,78	7,19	1,44	24,29	75,71	3,34	27,46	1948,4	$NaHCO_3$+NaCl
4	0,73	14,35	6,59	1,58	23,25	76,75	2,87	31,19	2044,4	$NaHCO_3$+NaCl
5	0,89	16,08	7,04	1,97	25,98	74,02	3,12	34,61	1755,1	$NaHCO_3$+NaCl+$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
6	8,35	—	1,22	1,02	10,59	89,41	100,0	61,29	7250,8	$NaHCO_3$+$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
7	7,94	0,60	1,36	1,07	10,97	89,03	88,49	59,83	6719,2	$NaHCO_3$+$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
8	6,30	1,93	1,60	1,07	10,90	89,10	65,48	55,79	6270,8	$NaHCO_3$+$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
9	0,87	15,88	6,96	11,94	25,65	74,35	3,09	34,52	1785,6	$NaHCO_3$+$MgCO_3 \cdot 5H_2O$+NaCl
10	—	25,80	0,13	8,78	34,71	65,29	—	99,24	995,9	NaCl+$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
11	0,83	25,28	0,10	8,78	34,99	65,01	1,87	99,39	993,0	NaCl+$MgCl_2 \cdot 6H_2O$+$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
12	—	15,95	10,35	—	26,30	73,70	—	—	1818,5	NaCl
13	4,72	—	1,78	—	6,50	93,50	100,0	—	13407,2	$NaHCO_3$
14	7,40	—	—	1,47	8,87	91,13	100,0	100,0	8345,2	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
15	—	25,76	—	8,84	34,60	65,40	—	100,0	998,9	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Разультаты исследования системы Na, Mg || Cl, HCO_3 — H_2O наряд
с теоретическим интересом имеют и практическое значение: они послужа

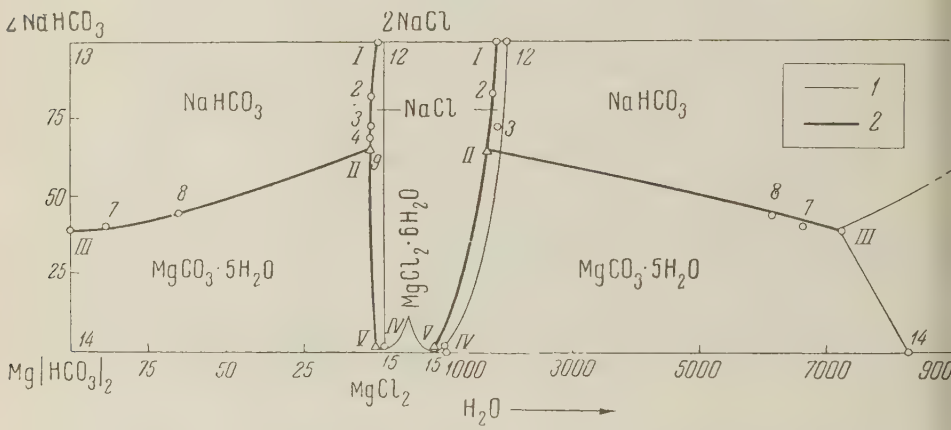


Рис. 2. Четверная система Na, Mg || Cl, HCO_3 — H_2O при $P_{CO_2} = 4$ атм и температуре ~0
1 — линии, отвечающие кристаллизации одной фазы, *2* — линии, отвечающие кристаллизации двух фаз

физико-химической основой для разработки метода получения бикарбон
та натрия через бикарбонат магния. Такой метод может быть примен
и для производства поташа.

Институт минеральных ресурсов
Академии наук УССР
Симферополь

Поступило
19 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Справочник по растворимости солевых систем, 1, Л., 1953, стр. 87. [2] Справочн
по растворимости солевых систем, 2, Л., 1954, стр. 964.

Доклады Академии наук СССР
1959, Том 126, № 1

ХИМИЯ

А. А. ПОНОМАРЕВ и И. А. МАРКУШИНА

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,6-ДИОКСАСПИРО-(4,4)-НОНЕНА-3 ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ АЛКОКСИЛИРОВАНИИ γ-ФУРИЛАЛКАНОЛОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 17 I 1959)

Синтез спиранов группы 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана был осуществлен несколькими способами. Впервые они были получены исходя из бутиролактона, валеролактона, капролактона и диаллилацетона ([1,2,3]). В 1934 г. Фурдик и Адкинс констатировали факт образования 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана при гидрировании фурилакролеина ([4]). С лучшими выходами эти спираны образуются при гидрировании γ-фурилалканолов ([5,6,8]).

Механизм этой реакции рассмотрен в ряде статей ([5,7]).

Настоящее сообщение касается образования бициклических систем подобного типа при электролитическом алкоксилировании γ-фурилалканолов.

Реакция электролитического алкоксилирования фурановых веществ была открыта в 1952 году Клаусон-Каасом ([9]).

Суть метода состоит в электролизе при температуре ниже 0° раствора фуранового соединения в соответствующем спирте, с добавкой в качестве электролита небольшого количества бромистого аммония. Электролизер состоит из никелевого катода и платинового анода.

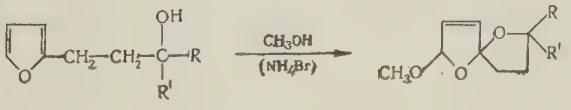
Механизм реакции окончательно не установлен.

Конструкция электролизера, предложенного Клаусон-Каасом, была существенным образом нами усовершенствована, что сделало сам прибор и метод более доступным для практического использования. Это выразилось прежде всего в замене платинового анода на угольный.

Опыт показал, что алкоксилирование фурановых веществ в подобном модернизированном приборе дает выход диалкоксидигидрофурановых соединений в общем не ниже, чем в электролизере с платиновым анодом, что явствует из табл. 1.

Можно упомянуть, что в этом же приборе нами было затем впервые осуществлено метоксилирование ацетатов 1-(α-фурил)-пропанола-3,1-(α-фурил)-бутанола-3 и *н*-ацетофурфуриламиноэтанола, а также 1-(α-фурил)-бутанона-3 и 1-(α-фурил)-метилпентана.

Предпринимая опыты по электролизу растворов γ-фурилалканолов мы исходили из предположения, что, в силу пространственной близости гидроксильной группы в боковой цепи к фурановому циклу, у подобных спиртов наряду с обычным процессом интермолекулярного алкоксилирования будет иметь место интрамолекулярная реакция, сопровождающаяся циклизацией



R=H, CH_3, CH_2—$CH(CH_3)_2$, C_2H_5

R'= соответственно H, H, H или CH_3

Это предположение нашло себе полное подтверждение при экспериментальной проверке. Оказалось, что электролиз 1-(α-фурил)-пропанола-3,1-(α-фурил)-бутанола-3,1-(α-фурил)-5-метилгексанола-3, а также третичного спирта 1-(α-фурил)-3-метилпентанола-3 в растворе метилового спирта приводит к образованию в качестве главного продукта соответствующего 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3 Выходы колеблются от 53 до 76% теоретического, что значительно выше, чем во всех случаях образования 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана и его гомологов при гидрировании соответствующих фурановых спиртов. Данные о свойствах и анализы полученных таким образом четырех производных 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3 приведены в табл. 2 Структура указанных соединений кроме данных, приведенных в табл. 2, экспериментально подтверждается следующим.

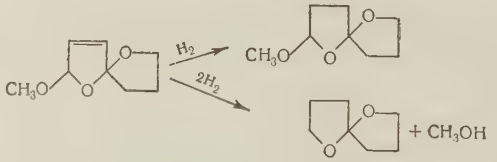
Таблица 1

Исходное соединение	Выход диметоксидигидрофуранового соединения			
	в опытах Клаусон-Кааса		в наших опытах	
	в % по току	в % от кол исход. в-ва	в % по току	в % от кол. исход. в-ва
1. Фуран	86	73	92	78
2. Сильван	81	69	85,1	71,4
3. Фурфурилацетат	86	87	81,5	83,3

Гидрирование 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-ноненов в мягких условиях (при комнатной температуре, под давлением, в присутствии никеля Ренея) приводит к образованию производных 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана, свойства и анализы которых приведены в табл. 3.

При гидрировании 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-ноненов в более жестких условиях (под давлением 100—120 атм, при 100—120° в присутствии никеля на кизельгуре) происходит не только восстановление двойной связи в цикле, но и отщепление метоксильной группы. При этом образуются ранее уже известные 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан и его гомологи.

Все эти превращения, полностью подтверждающие принятую структуру 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-ноненов, поясняются нижеследующей схемой



Экспериментальная часть*

1-(α-фурил)-пропанол-3, 1-(α-фурил)-бутанол-3 и 1-(α-фурил)-3-метилпентанол-3 синтезированы, как ранее описано ([8],[11]).

1-(α-фурил)-5-метилгексанол-3 получен при гидрировании фурфурилиденметилизобутилкетона в присутствии меднохромового катализатора при температуре 120° и давлении 100 ат. Выход 79—80% теоретического. Т. кип. 116—117° (7 мм), $n_D^{20} = 1{,}4715$, d_4^{20} 0,9649, MR_D найд. 52,85, выч. 53,032.

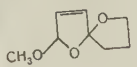
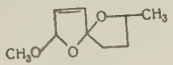
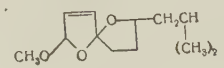
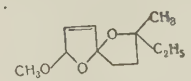
$C_{11}H_{18}O_2$ Найдено %: C 72,93; 72,53; H 10,27; 10,25; OH 9,39; 9,35
Вычислено %: C 72,49; H 9,96; OH 9,32

О принятых экспериментальных условиях алкоксилирования и гидрирования можно судить на основании следующих примеров

Синтез 2-метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3. 58,0 г свежеперегнанного 1-(α-фурил)-бутанола-3 и 5 г бромистого аммония растворяют в 230 мл метилового спирта. Раствор выливают в электролизер, охлаждают до —12° и подвергают электролизу в течение 9 часов.

* При участии И. С. Монаховой.

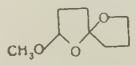
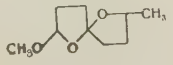
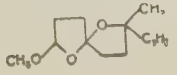
Физические константы и анализы 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-ноненов-3

Структурная формула	Т-ра кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Элементарный состав				Молек. вес.		Выход, %
						найд., %		выч., %				
				найд.	выч.	С	Н	С	Н	найд.	выч.	
	83—84 (10 мм)	1,4650	1,1093	38,94	39,21	61,44 61,50	7,80 8,10	61,52	7,75	163,2 161,8	156,8	53
	72,5—73 (5 мм)	1,4572	1,0577	43,80	43,82	63,44 63,76	8,49 8,49	63,51	8,30	178,5 179,3	170,2	76
	81 (2 мм)	1,4570	1,0015	57,73	57,68	67,59 67,89	9,49 9,60	67,89	9,49	202,0 203,7	212,28	75
	92,5—93 (6 мм)	1,4563	1,0204	53,06	52,83	66,73 66,81	9,25 9,21	66,64	9,15	195 199	198,25	65

Примечание. Все соединения, при определении по Терентьеву, не обнаруживают наличия гидроксильных групп.

Таблица 3

Физические константы и анализы 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонанов

Структурная формула	Т-ра кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Элементарный состав				Выход, %
						найд. %		выч. %		
				найд.	выч. %	С	Н	С	Н	
	77—78 (14 мм)	1,4471	1,071	39,54	39,67	60,93 60,89	8,99 9,02	60,74	8,92	82
	73—74 (10 мм)	1,4420	1,026	44,41	44,29	62,97 62,47	9,57 9,33	62,77	9,37	82
	88—89 (10 мм)	1,4447	0,9951	53,53	53,53	65,73 **65,82**	10,24 **10,18**	65,97	10,06	79

По окончании электролиза раствор переносят в колбу и прибавляют к нему метилат натрия (1,2 г натрия в 20 мл метанола). Отгоняют метанол и аммиак; осадок бромистого натрия отфильтровывают и промывают несколько раз эфиром. Остаток после удаления эфира подвергают ректификации на вакуумной колонке эффективностью 12 т. т.

Синтез 2-метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана. 20,0 г 2-метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3, 20 мл аблсолютного этилового спирта и 1,5 г никеля Ренея помещают в стальной вращающийся автоклав, емкостью 150 мл.

Начальное давление водорода 100—120 атм, температура комнатная. Гидрирование заканчивается по поглощении 3 л водорода. Катализат выгружают из автоклава, отфильтровывают катализатор, растворитель отгоняют на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме.

Синтез 2-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана. Гидрирование 20 г 2-метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена проводят как указано ранее, но при температуре 100—120° и начальном давлении 120 атм., используя 20 мл абсолютного этилового спирта и 2 г никеля на кизельгуре. Выход 53—54% теоретического.

Жидкость со своеобразным терпенным запахом. Т. кип. 162—164°; $n_D^{20} = 1{,}4427$, $d_4^{20} = 0{,}9911$, MR_D найд. 38,01, выч. 38,03.

Литературные данные ([7]): т. кип. 162—164°, n_D^{20} 1,4428, d_4^{20} 0,9920.

В указанных условиях из 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3 получен с выходом 56% теоретического 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан — жидкость с т. кип. 82° (60 мм), n_D^{20} 1,4489, d_4^{20} 1,020, MR_D найд. 33,16, выч. 33,41.

Полученный при гидрировании фурилпропанола спиран имеет следующие константы: т. кип. 81—82° (60 мм), n_D^{20} 1,4479, d_4^{20} 0,0341.

Из 2-метокси-7-метил-7-этил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3 получен с выходом 53% теоретического 2-метил-2-этил-1,6-диоксаспиро-(4,4)нонан — жидкость с т. кип. 103—104° (45 мм), n_4^{20} 1,4446, d_4^{20} 0,9638, MR_D найд. 46,92, выч. 47,26.

Литературные данные ([8]): т. кип. 102—104° (45 мм), n_D^{20} 1,4443, d_4^{20} 0,9614.

Так впервые установлено, что в условиях электролитического алкоксилирования первичные, вторичные и третичные γ-фурилалканолы претерпевают интрамолекулярную циклизацию с образованием 2-алкоксипроизводных 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3 с хорошими выходами. Строение последних доказано, кроме обычных аналитических методов, превращением их в алкоксипроизводные 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонана, а также в известные ранее 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан и его гомологи.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
14 I 1959.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Fittig, Ann., **256**, 50 (1890). [2] R. Fittig, Ann., **267**, 186 (1892). [3] Volhard, Ann., **267**, 48 (1892). [4] H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **56**, 438 (1934). [5] K. Alexander, L. Hafner, L. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2725 (1951). [6] А. А. Пономарев, З. В. Тиль, И. Маркушина, К. Сапунар, ДАН, **93**, 297 (1953); ЖОХ, **27**, 110 (1957). [7] А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ДАН, **87**, 983 (1952); ЖОХ, **23**, 1426 (1953). [8] А. А. Пономарев, З. В. Тиль, А. Д. Пешехонова, В. П. Решетов, ЖОХ, **27**, 1075 (1957). [9] N. Clauson-Kaas, F. Limborg, K. Glens, Acta chem. Scand., **6**, 531 (1952). [10] N. Clauson-Kaas, Tyle, Acta chem. Scand., **6**, 962 (1952). [11] А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, ДАН, **87**, 983 (1952); ЖОХ, **23**, 1543 (1953).

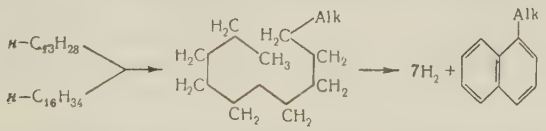
Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ХИМИЯ

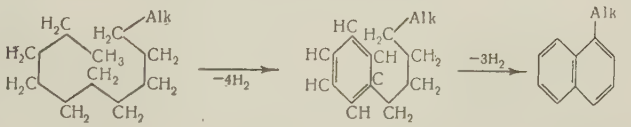
Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и Н. Г. БЕКАУРИ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ

Открытая одновременно группой ученых ([1-3]) реакция каталитической гидроциклизации алканов с цепочкой углеродных атомов в молекуле, менее шести, подробно изучалась главным образом на примере углеводородов простого состава, дающих в конечном результате бензол, толуол или килолы. Однако на основании мультиплетной теории А. А. Баландина и кстетной модели дегидрогенизационного катализа можно было ожидать, о высшие алканы нормального строения, начиная с *н*-декана, должны зать в условиях, благоприятных для дегидроциклизации, конденсированные системы нафталина, фенантрена и более сложные полициклы. Действительно, образование гомологов нафталина мы недавно наблюдали ([4]) превращениях нормальных тридекана и гексадекана в присутствии платинированного глинозема (0,5% Pt) при 425—450° под давлением водорода проточной системе. Эти превращения, наряду с другими реакциями,— дрогенолиза и изомеризации алканов, по-видимому, идут по схеме:



ри этом α-алкилнафталины в условиях проведения опыта могут частично и полностью изомеризоваться в β-форму. Однако не исключено, что образование конденсированной системы нафталина в принятых условиях проходит через промежуточную стадию замещенного бензола с последующим замыканием боковой цепочки:



ероятность такого предположения основывается на предыдущем наблюдении одного из нас ([5]) о замыкании в аналогичных условиях боковой цепочки бутилбензола в нафталин:

В настоящей работе мы исследовали превращения *н*-гептадекана и октадекана в присутствии 0,5% Pt, отложенной на окиси алюминия и природном алюмосиликате — гумбрине и 0,5% Pd на таких же носителях, при 450° и давлении водорода 30 атм. в проточной системе ([6]). Исходные алканы были выделены нами из фракции 190—350° соколовогорской

и мирзаанской нефтей (7) и после тщательной очистки обладали следующими свойствами:

$н$-$C_{17}H_{36}$ т. кип. 302—303° (750 мм), n_D^{30} 1,4336 и d_4^{30} 0,7781;
$н$-$C_{18}H_{38}$ т. кип. 316—317° (748 мм), n_D^{30} 1,4358 и d_4^{30} 0,7812.

В результате проведения опытов получено 8 жидких катализатов, которые подробно исследованы по ранее описанной методике (4). В катализатах найдены продукты изомеризации, гидрокрекинга и дегидроциклизации исходных алканов. После отделения от этих катализатов отгонкой небольшой головной фракции, выкипающей до 100°, из оставшейся части каждого катализата выделялись ароматические углеводороды путем хроматографической адсорбции на силикагеле марки АСМ. Далее, десорбированная смесь ароматических углеводородов подвергалась фракционированию на колонке эффективностью 25 т.т. в атмосфере азота. Во фракциях, выкипающих до 150°, на основании констант и данных оптического анализа были обнаружены толуол и ксилолы. При этом было замечено, что в катализатах, полученных в превращениях обоих алканов на Pd- и Pt — Al_2O_3, содержание толуола и ксилолов составляло не более 3,5%, тогда как катализаты, полученные в опытах с Pd и Pt, отложенных на гумбрине, содержали эти углеводороды в количестве до 9%. Общее содержание ароматических углеводородов в катализатах опытов, проведенных в присутствии Pd- и Pt-гумбрина, колебалось в пределах 17—22 вес.%, в то время как в превращениях обоих алканов на Pd- и Pt — Al_2O_3 содержание их составляло всего 10,7—14,8%. Это обстоятельство указывает на способность гумбрина инициировать реакции ароматизации.

Ароматические углеводороды, кипевшие выше 150°, обладали сине-зеленой флуоресценцией; они были подвергнуты хроматографированию в растворе петролейного эфира на активированной окиси алюминия в двух стеклянных колонках, содержавших по 200 мл мелкозернистого Al_2O_3. Свойства их представлены в табл. 1. При освещении у.-ф. светом с длиной

Таблица 1

Свойства фракций, выделенных хроматографической адсорбцией на Al_2O_3 из смесей ароматических углеводородов с т. кип. выше 150°

№ фракции (зоны)	Колонка I					Колонка II				
	количество, г	т-ра кип. при 731 мм, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	т-ра пл. пикрата, °С	количество, г	т-ра кип. при 733 мм, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	т-ра пл. пикрата, °С
II	Не люминесцировала					4,9	292—293	1,6383	1,0789	116—11
III	3,8	290—295	1,6185	1,0250	112—113	7,3	275—280	1,6323	1,0630	184—18
IV	10,1	289—290	1,5910	0,9940	103—105	8,6	268 –269	1,6179	1,0228	109—11
V	11,2	273—275	1,5289	0,9055	89—91	16,1	266—268	1,5070	0,8786	98—10
VI	9,2	266—268	1,4908	0,8666	—	26,6	253—260	1,4870	0,8185	—

волны 360 мμ смесь ароматических углеводородов (41,0 г), полученных опытах с Pd- и Pt — Al_2O_3 (колонка I), разделилась на 5 зон, из которы четыре зоны люминесцировали свечением от бледно-фиолетового до бледно голубого. Смесь 76,9 г ароматических углеводородов, полученная в опыта с Pd- и Pt-гумбрином (колонка II), разделилась на шесть зон, из которы пять (II—VI) обладали резко выраженной люминесценцией; из них зон II люминесцировала желто-зеленым свечением, зона III — бледно-голубым зона IV — голубым, зона V — фиолетовым и зона VI — бледно-фиолето вым.

Для фракций II, III и IV, выделенных из колонки II, были сняты у.-ф спектры поглощения * на спектрофотометре СФ-4 в растворе изооктана

* Оптический анализ выполнен Ю. П. Егоровым, за что авторы приносят ему бл годарность.

ак видно из рис. 1, спектр фракции II состоит из нескольких полос максимумом 255, 320 и 336 мμ и перегибом при 290—300 мμ. Интенвность первого максимума превышала 60 000 ед.; область 305—340 мμ ела ε=5000 ед. Ввиду того что спектры фракций II и III были очень одны между собой и почти совпадали, на рис. 1 приводятся спектральные нные лишь для фракций II и IV.

Сопоставление спектров различных полициклических ароматических леводородов показало, что к спектру фракции II (рис. 1,*1*) наиболее бли- к спектр фенантрена и его го- логов (рис. 1,*3*). Различие оявляется лишь в области ин волн 305—340 мμ, где знания интенсивности в нашем ектре завышены. Можно полагать, что причиной отклонения служит небольшая примесь изена, спектр которого близок спектру фенантрена, но интенсивнее его.

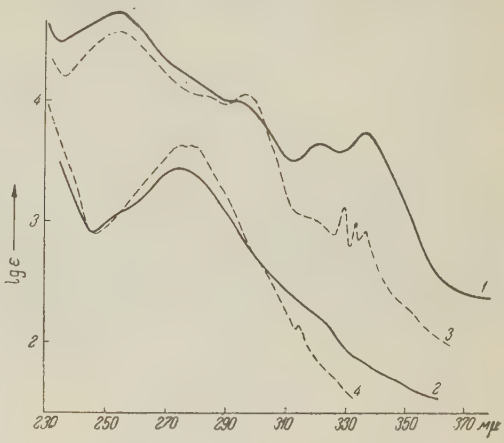


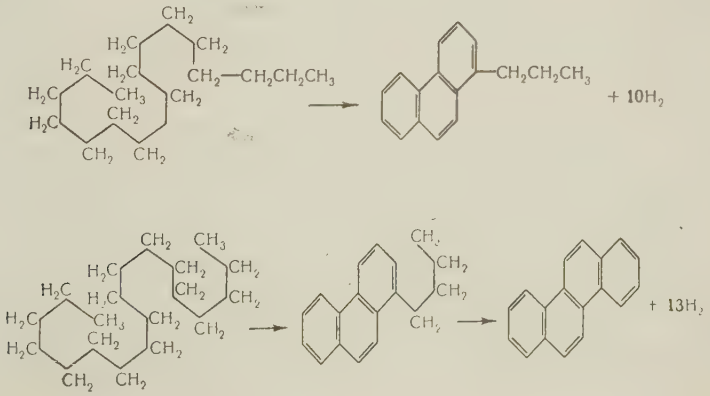
Рис. 1. У.-ф. спектры фракций II и IV в растворе изооктана: *1* — фракция II; *2* — фракция IV; *3* — фенантрен и его ближайшие гомологи; *4* — α-метилнафталин

Спектр фракции IV (рис. 1,*2*) ближнем и среднем ультрафолете с $\lambda_{макс}$ 275 мμ (ε = 2700 ед.) и $\lambda_{мин}$ 245 мμ. Характер этой кривой поглощения чти подобен кривой поглощения α-метилнафталина (рис. *4*), хотя и не совпадает с ней. о различие является естественным, так как мы имели ло с фракцией, состоящей из смеси ароматических углеводородов.

Элементарный анализ фракции II дал следующие результаты:

Найдено %: C 92,03; 92,30; H 7,90; 7,86
$C_{17}H_{16}$. Вычислено %: C 92,67; H 7,33
$C_{18}H_{18}$. Вычислено %: C 92,25; H 7,75

Таким образом, оптические свойства и элементарный состав фракции II казывают на наличие в ней алкилфенантренов с боковыми группами — C_4. Однако на основании полученных данных пока не представляется озможным судить о характере и положении этих групп. Вероятно, вещество фракции II, обладающее резко выраженной желто-зеленой люминесценцией, представляет собой смесь *н*-пропил- и *н*-бутилфенантренов с примесью хризена. Исходя из секстетной модели мультиплетной теории, образование их может быть выражено следующей схемой:



В принятых нами условиях выход фракции II, состоящей из гомологов фенантрена, составлял около 3,5%. В настоящее время мы заняты исследованием прямого каталитического синтеза конденсированных ароматических систем полициклизацией высших алканов в условиях, которые позволят получать их в индивидуальном виде с бóльшими выходами.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Институт химии им. П. Г. Меликишвили
Академии наук ГрузССР

Поступило
21 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН, **1**, 343 (1936). [2] Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937). [3] В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сивова, ЖПХ, **9**, 269 (1936). [4] Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкин, Сообщ. АН ГрузССР, **21**, 421 (1958); Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бекаури, Т. С. Шакарашвили, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 119. [5] Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 485. [6] Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Н. Г. Бердникова, ДАН, **89**, 1089 (1953). [7] Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкин, Ю. П. Егоров, Т. С. Шакарашвили, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1376.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ХИМИЯ

М. ФРОЛОВ, О. В. КРЫЛОВ и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

АТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНОЛА НА ГЕРМАНИИ

Мы уже сообщали о способности германия катализировать ряд реакций ислительно-восстановительного класса ([1], [2]). Для понимания механизма лупроводникового катализа желательно было подробнее изучить кине-ку некоторых из этих реакций на образцах Ge с разным типом проводи-сти при широком изменении концентрации носителей тока. В настоящей тье изложены резуль-ы, полученные при ис-едовании дегидрирова-я этанола.

Изучение кинетики де-дрирования этанола про-дилось в статических куумных условиях в арцевом реакторе, соеди-нном с вакуумной уста-вкой, на порошках с ельной поверхностью 05—0,1 м²/г, полученных облением моно- или по-кристаллических образ-в в ступке на воздухе. авеска Ge составляла —10 г. Перед каталити-скими опытами порошки подвергались трени-вке при температуре 0 или 650° при 10^{-5} — $^{-6}$ мм рт. ст.

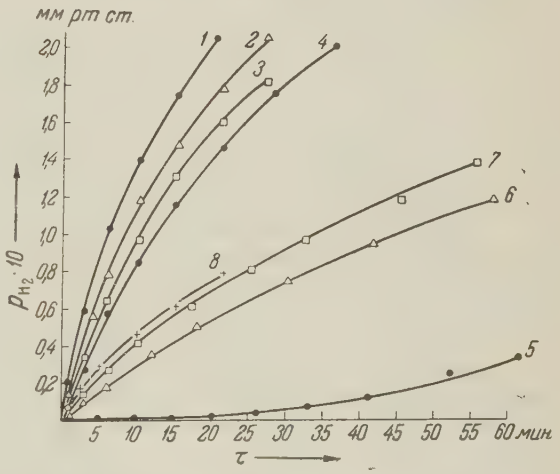


Рис. 1. Кинетические кривые выделения водорода в последовательных опытах, проведенных после тренировки при 850° (*1—4*) и после хемосорбции кислорода (*5—8*)

Каталитическое дегидрирование исследовалось в интервале 200—270° и начальном давлении этанола в несколько десятых миллиметров рт. ст., мерявшемся стеклянным мембранным манометром. Состав продуктов и чение реакции определялись манометрически с применением вымораживания при —78, —134 и —196°. Для идентификации водорода дополнительно применялась диффузия через Pd.

При проведении последовательных разложений этанола на образцах , тренированных при 850°, наблюдалось снижение скорости (рис. 1, —4), прекращавшееся после четвертого опыта. Анализ продуктов реакции нестабилизировавшейся поверхности показал, что, кроме водорода и етальдегида, в газовой фазе присутствует этилен, содержание которого опыта к опыту падает (от 40% по отношению к $C_2H_4 + CH_3CHO$ в первом ыте, до 3—5% в четвертом; данные относятся к 60% разложению этанола). всех опытах давление водорода с точностью до 2—3% было равно сум-рному давлению ацетальдегида и этилена. Эти наблюдения заставляют

думать, чть благодаря большому сродству к кислороду свежая поверхность Ge отрывает атом кислорода от молекулы этанола по реакции

$$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + C_2H_4 + O_{адс} \quad (I)$$

(атомарное состояние адсорбированного кислорода взято условно). Заполнение поверхности Ge адсорбированным кислородом вызывает прекращение протекания реакции (I), и, начиная с четвертого опыта, на порошке Ge происходит лишь процесс каталитического дегидрирования

$$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_3CHO. \quad (II)$$

Значительный интерес представляло выяснение вопроса о влиянии полного покрытия поверхности Ge кислородом на каталитическое дегидрирование этанола. С этой целью после четвертого опыта проводилась хемосорбция кислорода, результатом которой было полное покрытие поверхности. Кривые *5*—*8* на рис. 1 относятся к последовательно проведенным опытам и описывают кинетику выделения водорода в этих условиях. В первые минуты после впуска паров этанола в реактор с окислением Ge реакция дегидрирования практически не идет (начальный участок кривой *5*). Затем наблюдается «разгон» реакции (кривая *5*). Давление ацетальдегида, образовавшегося при реакции на окисленной поверхности, значительно превышает давление водорода, что заставляет думать о снятии адсорбированного кислорода по реакции

$$C_2H_5OH + O_{адс} \rightarrow H_2O + CH_3CHO \quad (III)$$

с протеканием на освобожденных от кислорода участках поверхности каталитической реакции (II). При последовательном проведении нескольких опытов на окисленной поверхности (кривые *5*—*8*) наблюдается постепенное возрастание активности. Таким образом, в случае системы германий — этанол — адсорбированный кислород к стационарной активности поверхности в каталитическом дегидрировании можно приблизиться как со стороны обескислороженной поверхности, так и со стороны поверхности, полностью покрытой адсорбированным кислородом.

Используя приведенные выше сведения о поведении этанола на Ge, удалось воспроизводимо снять кинетику каталитического дегидрирования этанола при различных температурах. Эти данные были получены в условиях стационарной каталитической активности Ge, достигнутой путем проведения ряда последовательных опытов после тренировки. Снижение температуры тренировки до 650° дало возможность получать устойчивую активность, начиная уже со второго опыта. К изменению энергии активации это не привело. Дегидрирование удовлетворительно укладывается в уравнение первого порядка по этанолу. Этот порядок является кажущимся, так как порядок, определенный по начальным давлениям, близок к нулевому. Причиной несовпадения порядков, по-видимому, является обратимое отравление поверхности Ge образующимся ацетальдегидом. Такие эффекты характерны для полупроводникового катализа при совпадении знака заряда адсорбирующихся молекул исходного вещества и продукта ([3]).

Исследование влияния типа проводимости и концентрации носителей тока на каталитические свойства проводилось на порошках, полученных дроблением образцов Ge, легированных сурьмой (n-тип) или галлием (p-тип). Образцы, содержащие малые количества примеси (порядка 10^{15} $см^{-3}$) были монокристалличны. Образцы с высокими концентрациями примеси (порядка 10^{17}—10^{18} $см^{-3}$) приготовлялись сплавлением более чистых образцов Ge с определенным количеством сурьмяной или галлиевой лигатуры в кварцевых пробирках в атмосфере криптона. Контроль за концентрацией введенной примеси осуществлялся по электропроводности (эти измерения были проведены Ю. Н. Руфовым). Образцы, полученные сплавлением, были поликристалличны и содержали значительное количество примеси, не вошедшей в кристаллическую решетку. Тип проводимости контролировался

мозондом. В табл. 1 приведены электронные характеристики легирован-
к образцов Ge, а также логарифм предэкспоненциального множителя
и кажущиеся энергии активации (E) каталитического дегидрирования
нола. Звездочкой помечены образцы, легированные сплавлением.

Таблица 1

Логарифм предэкспоненциального множителя и кажущиеся энергии активации каталитического дегидрирования этанола на легированных образцах Ge

№ образца	Примесь	Тип проводимости	% содерж. примеси	Концентрация носителей при 20°С, $см^{-3}$	$\lg k_0$	E, ккал/моль
1	Sb	n	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{15}$	9,8	27,2
2*	Sb	n	0,02	$5 \cdot 10^{17}$	9,5	27,5
3	Ga	p	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{15}$	6,5	18,7
4*	Ga	p	0,005	$5 \cdot 10^{17}$	5,9	17,8
5*	Ga	p	0,02	$2 \cdot 10^{18}$	6,4	18,3
6*	Sb, Ga (1 : 5)	p	0,02(Ga)	$2 \cdot 10^{18}$	8,6	23,5
7	Ge собст.	n, p	—	$\sim 10^{14}$	8,5	23,5

Для монокристаллических образцов (1, 3) данные по содержанию примеси
ли получены расчетом из удельной электропроводности, для образцов, по-
ченных сплавлением (2*, 4*, 5*, 6*), — навеске примеси. Концентрации новных носителей тока при 20° по-чены расчетом из удельной электро-оводности образцов (для подвижно-и носителей тока были взяты вели-ны 3000 и 500 $см^2 \cdot в^{-1} \cdot сек^{-1}$ соот-тственно для монокристаллических сплавленных образцов). При темпе-тутах катализа в образцах 1 и 3, держащих малые количества примеси, ановилась значительной концентрация основных носителей тока за счет тепло-го возбуждения решетки. Тренировка разца 2* сопровождалась частичной згонкой сурьмы.

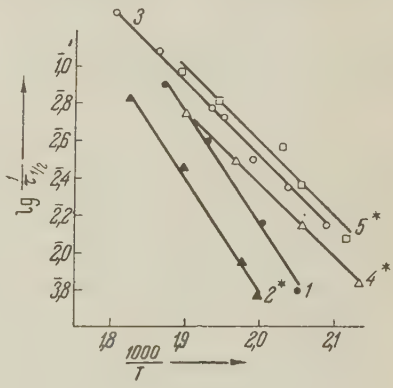


Рис. 2. Температурная зависимость каталитической активности n-германия и p-германия в реакции дегидрирования этанола

На рис. 2 представлены аррениусов-ие прямые для каталитического де-дрирования этанола на легирован-ых образцах Ge, рассчитанные на $м^2$ поверхности. На рис. 3 приведен график изменения кажущейся энер-ии активации в зависимости от концентрации основных носителей тока бъеме Ge, построенный по данным табл. 1. Обращает на себя внимание езкое возрастание энергии активации при переходе от дырочного к элек-онному типу проводимости, составляющее 8—9 ккал/моль. Из данных абл. 1 следует, что предэкспоненциальный множитель изменяется симбатно энергией активации, т. е. действие добавок Sb и Ga представляет по своему арактеру модифицирование. Все изменение энергии активации при пере-ене типа проводимости совершается при малых концентрациях носителей. ост концентрации носителей от 10^{15} до 10^{18}, дающий значительный сдвиг ровня Ферми в объеме Ge, не сказывается на величине энергии активации , как следует из рис. 2, не приводит к увеличению каталитической актив-ости. До недавнего времени имела место точка зрения, согласно которой зменение положения уровня Ферми в объеме полупроводника должно ильно влиять на каталитическую активность ([4], [5]).

Введение значительных количеств сурьмы в Ge приводило к резкому снижению каталитической активности. Из рис. 2 следует, что образец 2, содержащий 0,02% Sb, обладал самой низкой активностью среди изученных легированных образцов. Увеличение содержания Sb до 0,06% привело к полной утрате каталитической активности.

На образце 6*, содержащем Sb и Ga в отношении 1 : 5 (имеются в виду примеси, входящие в кристаллическую решетку) и обладающем дырочной проводимостью, была получена бо́льшая энергия активации, чем на дырочных образцах, содержащих только Ga. Это говорит о возможности избирательного накопления Sb в приповерхностном слое.

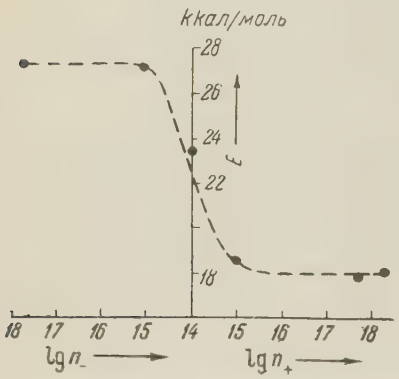


Рис. 3. Зависимость кажущейся энергии активации дегидрирования этанола от концентрации основных носителей в Ge

Изложенные результаты вносят некоторую ясность в широко дискутируемый вопрос о каталитической равноценности n- и p-полупроводников. Для изученной реакции дегидрирования этанола можно с известной уверенностью утверждать, что энергия активации реакции на p-германии значительно ниже, чем на n-германии. Следует с осторожностью переносить этот вывод на другие реакции, однако данные, полученные Швабом с сотрудниками для гидрирования этилена и разложения муравьиной кислоты на Ge ([6], [7]) и ставшие нам известными уже после завершения нашей работы по катализу на легированных образцах Ge, качественно совпадают с нашими результатами. С сожалению, материал, опубликованный упомянутыми авторами, содержит очень поверхностное описание как методики исследования так и кинетики изучавшихся реакций, что затрудняет оценку достоверности полученных результатов.

Для более полного понимания роли типа проводимости в окислительно-восстановительном гетерогенном катализе следует идти как по пути расширения круга изучаемых систем, так и по линии более глубокого исследования каталитических процессов с привлечением данных по изменению электронных характеристик поверхности во время протекания реакции.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. В. Крылов, С. З. Рогинский, В. М. Фролов, ДАН, **111**, 3, 62 (1956). [2] О. В. Крылов, Е. А. Фокина, В. М. Фролов, Ю. Н. Руфов Сборн. рефератов докл. на VIII Менделеевском съезде (секция физ. хим.), Изд. АН СССР 1958, 172. [3] S. Z. Roginsky, Chemische Technik, Beilage, 1958, S. 10. [4] Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Сандомирский, Сборн. Пробл. кинетики и катализа, 8, 189 (1959). [5] K. Hauffe, Bull. Soc. Chim, Belgrade, **67**, 7—8, 41 (1958). [6] G. M. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski, T. Penzkofer Zs. phys. Chem., N. F., **15**, 363 (1958). [7] G. M. Schwab, Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, 1957, p. 283.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. ПЛЕСКОВ

ИНЖЕКЦИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 II 1959)

Протекание окислительно-восстановительных процессов на германиевом электроде отличается рядом особенностей, связанных с его полупроводниковыми свойствами. Так, было обнаружено ([1-3]), что процесс анодного растворения германия, в отличие от растворения металла, протекает с участием дырок, т. е. переходящие в раствор атомы отдают часть электронов в свободную, а в заполненную зону полупроводника. Высказано мнение [1], что все восстановительные процессы на германиевом электроде протекают с участием только свободных электронов полупроводника, однако эта точка зрения не подтверждается последующими работами ([4, 5]), авторы которых не обнаружили различия в скорости выделения водорода на катодах из германия n- и p-типа. Высказано предположение ([5]), что при восстановлении ионов раствора на германиевом электроде электроны переходят на ионы не из свободной, а из заполненной зоны германия, оставляя в ней дырки; таким образом, реакции электровосстановления могут служить источником инжекции дырок в полупроводник. Следует отметить, что в цитированной работе ([5]) на поверхности электрода одновременно протекались 2 процесса (восстановление ионов раствора и растворение германия), что не дает возможности однозначно трактовать полученные результаты.

Определение знака носителей тока, участвующих в электрохимической реакции на полупроводниковом электроде, представляет принципиальный интерес. В настоящей работе с этой точки зрения изучался механизм некоторых процессов на германиевом электроде.

Электрод из монокристаллического германия n-типа с удельным сопротивлением 2,5 ом·см и диффузионной длиной неосновных носителей тока 7 мм представлял собой диск диаметром 6 мм и толщиной около 0,1 мм. Кристаллографическая ориентация поверхностей (111). По окружности диска был припаян оловом омический контакт в виде кольца из никеля. Отсутствие выпрямления на контакте контролировалось по вольтамперным характеристикам, снятым в переменном токе (с помощью осциллографа) и в постоянном токе. Поверхность электрода шлифовалась и перед измерением подвергалась обработке в травителе CP-4, приготовленном из реактивов высокой степени чистоты. Электрод приклеивался силиконовым лаком к краям отверстия в дне воронкообразного сосуда из полистирола, подвешенного внутри электрохимической ячейки. Кольцевой контакт и токоподвод к электроду изолировались слоем чистого парафина. Внутри полистиролового сосуда и внутри ячейки находились исследуемые растворы, так что германиевый диск нижней поверхностью касался поверхности раствора, налитого в ячейку, а верхняя его поверхность граничила с раствором внутри сосуда из полистирола. При помощи двух независимых электрических схем можно было пропускать ток через любую из двух поверхностей германиевого элек-

трода и измерять потенциалы электрода относительно соответствующих электродов сравнения. Измерения проводились в атмосфере очищенного азота в темноте.

Все значения потенциала приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Поскольку толщина германиевого электрода в несколько раз меньше диффузионной длины дырок, то инжекция или экстракция дырок на одной из сторон электрода, сопровождающая протекание электрохимической реакции, влияет через диффузию дырок на протекание другой электрохимической реакции на противоположной стороне электрода (если кинетика этой реакции зависит от концентрации дырок). Выбрав в качестве индикаторного процесса анодное растворение германия, весьма чувствительное к концентрации дырок в полупроводнике ([1-3]), мы получили возможность судить о том, сопровождается ли исследуемая электрохимическая реакция, протекающая на другой стороне электрода, изменением концентрации дырок в образце. Назовем индикаторной ту сторону электрода, на которой протекает индикаторный процесс; другую сторону электрода назовем поляризационной стороной*.

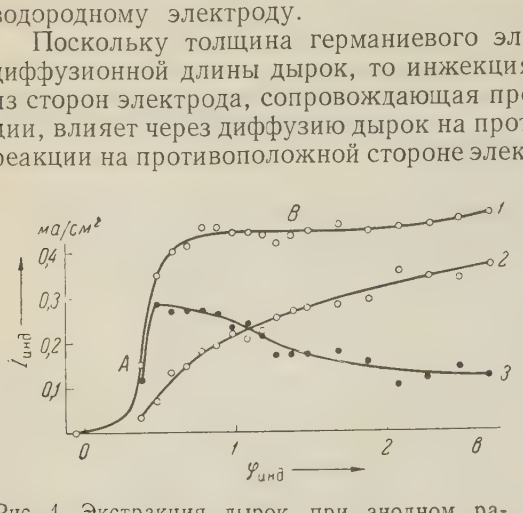


Рис. 1. Экстракция дырок при анодном растворении германия в 1 N H_2SO_4. *1* — нормальная поляризационная кривая индикаторного процесса; *2* — то же при анодном растворении на поляризационной стороне ($i_{пол} = 0{,}5$ ма / см²); *3* — уменьшение $i_{инд}$ в результате экстракции

Для проверки отсутствия существенных сквозных пор в электроде, которые могли бы вызвать искажение результатов, мы изменяли в широких пределах (пропусканием тока) потенциал германия на одной стороне и одновременно контролировали потенциал его на другой стороне. Независимость потенциалов на разных сторонах показала, что электрод является достаточно сплошным. Отдельными опытами было показано, что описываемый ниже эффект взаимодействия двух процессов, протекающих на противоположных сторонах плоского германиевого электрода, исчезает, если толщина электрода в 7 раз превышает диффузионную длину дырок.

Чтобы убедиться в том, что описанные ниже эффекты не обусловлены наличием электрического поля внутри германия или свойствами кольцевого контакта, мы провели следующие измерения. С поляризационной стороны удалялся раствор, и на сухую поверхность германиевого диска наносился омический контакт небольшой площади (зонд). Пропускание тока между зондом и кольцевым контактом, независимо от его направления и силы (до нескольких миллиампер), не оказывало влияния на скорость индикаторного процесса. Таким образом, индикаторный процесс не реагирует на прохождение тока через поляризационную сторону электрода, если не изменяется концентрация дырок.

Поляризационная кривая индикаторного процесса, снятая в 1 N растворе H_2SO_4, приведена на рис. 1,*1*. Кривая имеет хорошо выраженную область «тока насыщения» (область *B*), отвечающего предельно низкой концентрации дырок на индикаторной стороне. При пропускании через поляризационную сторону анодного тока постоянной силы скорость индикаторного процесса уменьшается (рис. 1,*2*), что указывает на уменьшение концентрации дырок в электроде вследствие экстракции.

---

* Предложенный нами метод напоминает метод изучения влияния протонов, диффундирующих сквозь электрод, на перенапряжение водорода ([6]). В нашем случае, однако, отсутствует перенос вещества сквозь электрод.

Интересно, что при постоянной скорости экстракции влияние экстракции на скорость индикаторного процесса зависит от потенциала индикаторной стороны (рис. 1,*3*). Наблюдающуюся зависимость нетрудно, однако, объяснить. При малых значениях потенциала скорость анодного растворения германия определяется скоростью электрохимической стадии процесса и еще не зависит от концентрации дырок. Поэтому в области потенциалов *A* (рис. 1) анодное растворение германия нечувствительно к экстракции дырок, происходящей в результате посторонних процессов. С другой стороны, при весьма положительных потенциалах (в области *B*, когда концентрация дырок у индикаторной стороны снизилась до нуля, скорость процесса определяется скоростью объемной генерации дырок и может быть уменьшена в результате экстракции менее, чем в два раза. Максимальное влияние экстракции наблюдается при потенциале около 0,5 в, когда скорость анодного растворения уже зависит от концентрации дырок и в образце, но эта концентрация еще весьма велика.

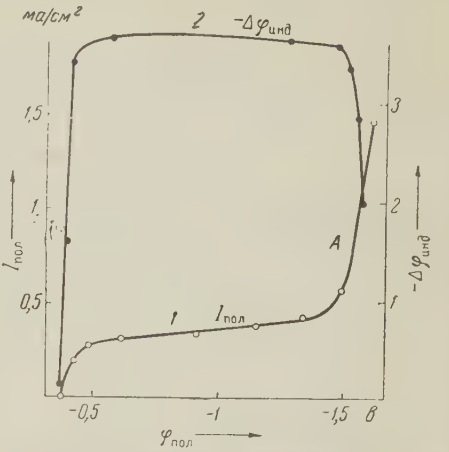


Рис. 2. Влияние выделения H_2 на инжекцию дырок в германиевый электрод при восстановлении $K_3Fe(CN)_6$. *1* — катодная поляризационная кривая, снятая в растворе 1,3 *N* KOH + +0,03 *M* $K_3Fe(CN)_6$; *2* — сдвиг потенциала индикаторной стороны (при $i_{инд}$ = = 0,55 ма / см²) при протекании восстановительного процесса на поляризационной стороне

Наибольший интерес представляет изучение описанным методом механизма восстановительных процессов на германиевом катоде, поскольку по этому вопросу в литературе имеются противоречивые сведения. На рис. 2, *1* приведена поляризационная кривая восстановления $K_3Fe(CN)_6$ в 1,3 *N* растворе KOH. При восстановлении $K_3Fe(CN)_6$ на поляризационной стороне

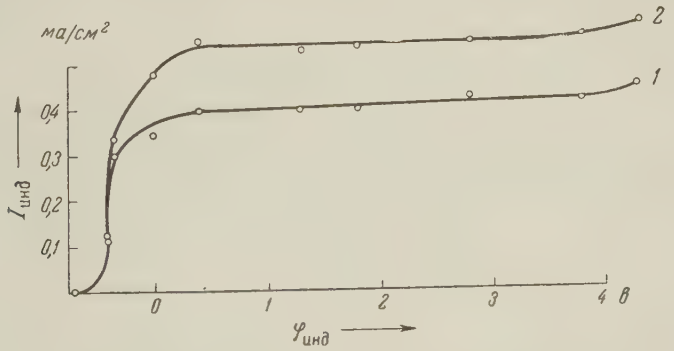


Рис. 3. Инжекция дырок при восстановлении $K_3Fe(CN)_6$ на германиевом электроде. *1* — нормальная поляризационная кривая индикаторного процесса в 1,3 *N* KOH; *2* — то же при] восстановлении $K_3Fe(CN)_6$ на поляризационной стороне ($i_{пол}$ = 0,4 ма / см²)

электрода скорость индикаторного процесса (в 1,3 *N* растворе KOH) сильно увеличивается (рис. 3). Этот факт нельзя объяснить иначе, как повышением концентрации дырок в полупроводнике в результате инжекции, связанной с процессом восстановления феррицианида. Следовательно, ионы $(CN)_6^{3-}$, восстанавливаясь на германиевом электроде, получают электроны не из свободной, а из валентной зоны полупроводника.

Таким образом, прямым методом обнаружено явление инжекции дырок в германиевый электрод при протекании на нем восстановительной реакции. Аналогичные результаты получаются, если заменить феррицианид перманганатом калия (в 1 N растворе H_2SO_4)*.

Особого внимания заслуживает тот факт, что влияние инжекции на индикаторный процесс резко уменьшается, если одновременно с восстановлением феррицианида на германиевом электроде начинается выделение водорода (рис. 2, *1*, область *A*). О затруднении или облегчении индикаторного процесса при одновременном протекании процесса на поляризационной стороне мы судили по сдвигу потенциала индикаторной стороны $\Delta\varphi_{инд}$ в сторону соответственно положительных или отрицательных значений при постоянной плотности тока $i_{инд}$. С ростом скорости выделения H_2 влияние инжекции уменьшается (рис. 2, *2*), причем это явление обратимо, если скорость и время выделения H_2 невелики. Если же скорость выделения водорода достигает 10^{-2} а/см^2, то уже через 2—3 мин. такой электрод полностью теряет способность передавать влияние инжекции и экстракции на индикаторную сторону. Восстановление этой способности происходит при обновлении поверхности поляризационной стороны электрода методом химического или анодного травления. Аналогичные результаты получены при восстановлении ионов MnO_4^-.

Причина этого неожиданного эффекта заключается, по-видимому, в том, что выделяющийся на германиевом катоде водород, внедряясь в кристаллическую решетку полупроводника, уменьшает время жизни неосновных носителей тока ([8]). В результате внедрения водорода на поляризационной стороне возникает поверхностный слой с повышенной скоростью рекомбинации, и всякое изменение концентрации дырок вследствие инжекции или экстракции гасится в результате рекомбинации (соответственно, генерации) в этом слое. Внедрившийся в германий водород быстро удаляется из кристаллической решетки, если время и скорость выделения H_2 были незначительны. По-видимому, в этом случае глубина проникновения водорода в германий и энергия связи Ge — H невелики.

Приношу искреннюю благодарность проф. Б. Н. Кабанову за помощь при обсуждении результатов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
31 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell Syst. Techn. J., **34**, 129 (1955). [2] A. Uhlir, Bell Syst. Techn. J., **35**, 333 (1956). [3] Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 413, 1103 (1958). [4] Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 1967 (1958). [5] H. Gerischer, F. Beck, Zs. phys. Chem., N. F., **13**, 389 (1957). [6] И. А. Багоцкая, ДАН, **107**, 843 (1956). [7] S. G. Ellis, Phys. Rev., **100**, 1140 (1955). [8] S. G. Ellis, J. Appl. Phys., **28**, 1262 (1957).

* Увеличение скорости анодного растворения на индикаторной стороне происходит также при инжекции дырок в германий другими способами, например освещением поляризационной стороны электрода или с помощью включенного в пропускном направлении p—n перехода, расположенного вблизи поверхности германий — электролит ([2,7]).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН и Л. Н. НЕКРАСОВ

О КОЛЬЦЕВОМ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В последние годы в практике электрохимических исследований нашел спространение вращающийся дисковый электрод, позволяющий изучать оцессы как в диффузионной, так и в кинетической областях. Ценность ого электрода связана с наличием точной теории конвективной диффузии вращающемуся диску, разработанной В. Г. Левичем (1).

В настоящей статье описывается метод исследования конечных и промежуточных (стабильных и нестабильных) продуктов электрохимической акции, протекающей на поверхности диска, который позволяет расширить еру применения дискового электрода и решать с его помощью новые дачи.

Для этой цели можно использовать вращающийся «кольцевой» дисковый ектрод, представляющий собой систему из двух независимых электродов — ска и кольца, расположенных в одной плоскости и разделенных узкой олирующей прокладкой. Образующиеся в процессе электролиза на дисвом электроде конечный и промежуточный продукты могут быть зафиксированы путем их восстановления или окисления на кольце электрода, на тором можно получить поляризационную кривую с предельным током ффузии по исследуемому веществу. Если форма такой поляризационной ивой известна, то при практическом осуществлении эксперимента в ряде учаев достаточно ограничиться измерением величины тока на кольцевом ектроде при потенциале, соответствующем области предельного тока, ом или ином значении тока на диске. Наиболее общая форма применения тода должна заключаться в снятии нескольких полных полярограмм на льце при наложении различных потенциалов на диск, что всегда позволит установить оптимальные условия применения метода для исследования к или других полупродуктов.

Предлагаемый метод применим к исследованию нестабильных полупродуктов лишь при условии, что исходное вещество и окончательный продукт акции не реагируют на кольце в том интервале потенциалов, где восстанавливается (или окисляется) исследуемый продукт.

Нестабильные продукты могут исчезать как в результате дальнейшей акции на поверхности электрода, так и вследствие процесса в объеме раствора, например взаимодействия с растворителем или другими компонентами раствора, диспропорционирования и т. д. В настоящем сообщении мы ограничиваемся первым случаем.

В связи с тем, что время жизни нестабильного полупродукта может оказаться малым, для повышения чувствительности метода следует максимально ускорить доставку полупродукта от диска к кольцу. Последнее достигается уменьшением толщины изолирующей прокладки между диском и кольцом и увеличением скорости вращения электрода.

Поскольку в гидродинамическом отношении предложенный электрод представляет собой вращающийся диск, оказалось возможным разработать количественную теорию такого электрода. Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич (2) предложили следующую формулу, связывающую плотность диффузионного тока частиц полупродукта на кольцевой электрод $j(r)$ на расстоянии r,

от центра диска с константой скорости превращения промежуточного продукта в конечный на дисковом электроде — k:

$$j(r) = \frac{0{,}4\, j_0}{1 + \frac{k\delta_{0B}}{D_B}} \frac{r_1^2 r_2}{r^3} \frac{\left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3\right]^{1/3}}{\left[1 - \left(\frac{r_2}{r}\right)^3\right]^{2/3}\left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{r_1}{r}\right)^3\right]}, \qquad (1)$$

где $r_2 \leqslant r \leqslant r_3$; j_0 — плотность диффузионного потока частиц исходного вещества на диске; r_1, r_2, r_3 — радиусы трех зон электрода (рис. 1); D_B — коэффициент диффузии полупродукта; δ_{0B} — толщина диффузионного пограничного слоя для полупродукта.

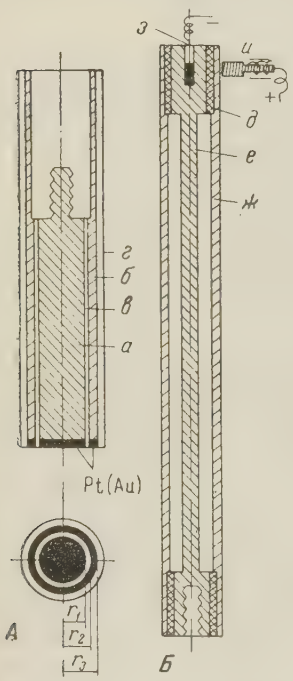


Рис. 1. Кольцевой дисковый электрод (*А*) и шпиндель установки для вращения (*Б*) (разрез)

При переходе к силе тока для электрода с конкретно применявшимися нами параметрами результат интегрирования уравнения (1) по поверхности кольца можно представить в виде

$$I_k = \frac{0{,}45 I_0}{1 + k\delta_{0B}/D_B}, \qquad (2)$$

где I_k — величина предельного тока диффузии на кольце, $I_0 = nFj_0$. Пользуясь приведенной формулой, легко найти величину k для промежуточного продукта.

Образовавшийся промежуточный продукт удаляется с поверхности диска как путем дальнейшего превращения, так и диффузией в объем раствора, что для случая предельного потока диффузии по исходному веществу можно выразить уравнением

$$j_0 = \frac{D_A c_{0A}}{\delta_{0A}} = kc_{sB} + \frac{D_B c_{sB}}{\delta_{0B}}, \qquad (3)$$

где c_{0A} — объемная концентрация исходного вещества; c_{sB} — поверхностная концентрация полупродукта; D_A и δ_{0A} — соответственно коэффициент диффузии и толщина диффузионного пограничного слоя для исходного вещества. Подставив значение k, найденное из уравнения (3), в (2), нетрудно получить соотношение

$$I_k = 0{,}45 I_0 \left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{2/3} \frac{c_{sB}}{c_{0A}}. \qquad (4)$$

Уравнение (4) несколько напоминает уравнение концентрационной поляризации, но, в отличие от последнего, сила тока на кольце изменяется пропорционально величине c_{sB}, а не $(c_{0B} - c_{sB})$, как это должно было бы наблюдаться при снятии поляризационных кривых в растворе, содержащем полупродукт реакции с исходной концентрацией c_{0B}. Таким образом, если скорость образования промежуточного продукта постоянна ($I_0 = \text{const}$) ток на кольце должен падать по мере приближения тока на диске к предельному значению, и зависимость I_k от потенциала дискового электрода должна иметь форму обратной полярографической волны.

Применявшийся нами электрод изображен на рис. 1 *А*: *а* — латунный цилиндр с припаянным диском из платины или золота; *б* — трубка из ла

ни с припаянным кольцом из платины или золота; *в* — тонкая (0,25 мм) олирующая прокладка из тефлона. Наружная оболочка электрода (*г*) кже изготавливалась из тефлона; металлические части плотно впрессовы-лись в тефлоновые обоймы. Размеры рабочих зон ектрода определялись параметрами: $r_1 = 0{,}25$ см; $= 0{,}275$ см; $r_3 = 0{,}36$ см. На рис. 1 *Б* изображен разрезе шпиндель установки для вращения, в кото-ый ввинчивался рабочий электрод. Благодаря на-ичию изоляции (*д*) между внутренней (*е*) и внеш-ей (*ж*) его частями имелась возможность независи-ого подвода тока через шпиндель как к диску, так к кольцу электрода. Токи к шпинделю подводились средством ртутного (*з*) и скользящего (*и*) контак-в. Для вращения электрода применялась установ-с ртутным гидравлическим затвором, позволяю-ая осуществить скорости вращения до 15 000 об/мин условиях полной герметичности. Измерительная ема состояла из двух независимых поляризацион-ых систем и компенсационной схемы для измерения тенциалов обоих электродов.

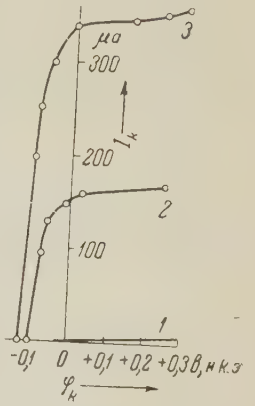
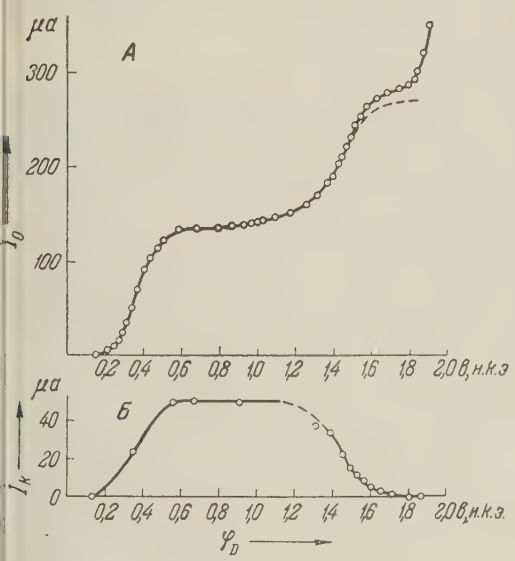


Рис. 2. Поляризационные кривые окисления гидрохинона на кольцевом платиновом электроде ($m = 2150$ об/мин). *1* — $I_0 = 0$; *2* — $I_0 = 450$ μа; *3* — $I_0 = 900$ μа

Разработка методики использования кольцевого скового электрода и проверка теоретической фор-улы производились нами на примерах реакций вос-ановления хинона и кислорода.

Были проведены опыты по восстановлению хинона гидрохинон на платиновом дисковом электроде в 1 *N* створе KCl и фосфатном буфере с pH 7. Поляриза-ионные кривые окисления образовавшегося гидрохинона на платиновом ольце в 1 *N* KCl приведены на рис. 2. Установлено, что в случае образования стабильного продукта ($k = 0$), каковым является гидрохинон, на кольце при указанных размерах зон удается фиксировать 38±1% образующегося продукта.



ис. 3. *А* — поляризационная кривая катодного осстановления кислорода на золотом амальгамиро-нном дисковом электроде в 0,1 *N* NaOH ($m =$ 2150 об/мин) (пунктиром—исправлено на ток фо-). *Б* — соответствующая кривая зависимости пре-льного тока окисления H_2O_2 на кольцевом элек-троде от потенциала дискового электрода

Особый интерес для нас представляла реакция восстановления кислорода, протекающая на амальгамированном электроде в щелочном растворе в две стадии:

$$O_2 + 2e^- + 2H_2O \rightarrow 2H_2O_2;$$

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-,$$

которым соответствуют две волны на полярограмме.

В области первой волны H_2O_2 является стабильным продуктом ($k = 0$) и может накапливаться в растворе, но в области второй волны она представляет собой промежуточный продукт ($k > 0$). На рис. 3 приведена поляризационная кривая катодного восстановления кислорода на золотом амальгамированном дисковом электроде в 0,1 *N* NaOH (*А*) и соответствующая ей

кривая зависимости силы диффузионного тока окисления образовавшейся перекиси водорода на золотом кольцевом электроде от потенциала дискового электрода (*Б*). Фиксируемый выход H_2O_2, выраженный в процентах, составляет в области первой волны ту же величину, что и выход гидрохинона (37%), т. е. близок к рассчитанному теоретически (45%), но несколько ниже последнего. Расхождение оказывается еще меньшим, если учесть, что формула (1) дает результат, заведомо завышенный примерно на 5% (2).

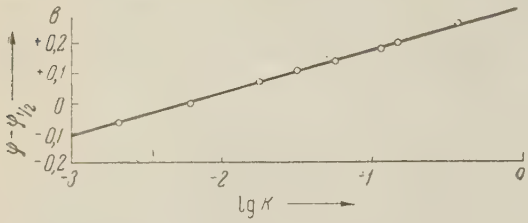


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции восстановления H_2O_2 от потенциала

В области второй волны этот выход падает с ростом потенциала пропорционально изменению величины c_{sB}, и график, построенный в координатах I_k—c_{sB}, представляет собой прямую линию, что является подтверждением справедливости формулы (4).

То же доказательство правильности метода можно провести проверкой уравнения (2). На рис. 4 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции восстановления H_2O_2 от потенциала, причем прямая линия построена на основе непосредственного определения констант скорости в растворе H_2O_2 из кинетических данных по уравнению

$$i = knF\,[H_2O_2]_s = k_1 nF\left(1 - \frac{i}{i_d}\right)[H_2O_2]_0 \exp\left(-\frac{\alpha F\,(\varphi - \varphi_{1/2})}{RT}\right),$$

а точки рассчитаны по уравнению (2), взятому с экспериментально найденным значением числового коэффициента

$$I_k = \frac{0{,}38\,I_0}{1 + K\delta_{0B}/D_B}. \qquad (5)$$

Величина коэффициента диффузии H_2O_2 в 0,1 *N* растворе NaOH, равная приближенно $9{,}3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, была определена опытным путем с помощью дискового электрода. Совпадение величин констант скорости, рассчитанных двумя способами, удовлетворительное.

Следует отметить, что измерения тока окисления H_2O_2 на кольце во избежание пассивации золотого электрода приходилось производить при больших скоростях наложения потенциала (2,5 в/мин). В этом случае вся поляризационная кривая снималась примерно за 15 сек., что достигалось посредством использования модернизированного полярографа Гейровского с увеличенной скоростью вращения барабана. Ток измерялся миллиамперметром только в области потенциалов, соответствующих предельному току диффузии. При более медленном измерении поляризационных кривых электрод пассивировался и процесс лимитировался не диффузионными, а кинетическими факторами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952, стр. 50.
[2] Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич, ДАН, **126**, № 5 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Л. ХАЛДНА, А. И. ТАЛЬВИК и В. А. ПАЛЬМ

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ОСНОВНОСТИ РЕАГЕНТА В СЛУЧАЕ «ОБЩЕГО КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА»

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 XII 1958)

Кислотно-каталитические реакции, протекающие в не слишком сильно-кислых средах, принято классифицировать в два типа: подчиняющиеся закономерностям «общего кислотного катализа» и подчиняющиеся закономерностям «специфического кислотного катализа» ионом водорода ([1]). Термин «общий кислотный катализ» применяется в тех случаях, когда константа скорости реакции может быть выражена в виде полинома, каждое слагаемое которого пропорционально концентрации какой-либо кислоты, присутствующей в системе:

$$k = k_{H_2O}[H_2O] + k_{H^+}[H^+] + k_{A_1H}[A_1H] + k_{A_2H}[A_2H] + \ldots \qquad (1)$$

Термин «специфический кислотный катализ» ионом водорода означает тот случай, когда константа скорости реакции пропорциональна концентрации только водородных ионов (в водных растворах $[H_3O^+]$:

$$k = k_{H^+}[H_3O^+]. \qquad (2)$$

В концентрированных растворах кислот и некоторых безводных кислотах логарифм от константы скорости ряда кислотно-каталитических реакций находится в линейной зависимости от функции кислотности H_0 Гаммета ([3]). В этих случаях механизм реакции может быть представлен схемой:

$$\begin{aligned} &1.\ B + H^+ \rightleftarrows BH^+, \quad \text{быстро;} \\ &2.\ BH^+ + C \xrightarrow{k_0} \text{продукты реакции,} \quad \text{медленно.} \end{aligned} \qquad (3)$$

При учете степени протонизации реагента наблюдаемая константа скорости реакции, протекающей по схеме (3), дается выражением ([4,5])

$$k = k_0 h_0 / (h_0 + K_a), \qquad (4)$$

где k_0 — константа скорости превращения протонизованной формы; K_a — константа основности реагента и $-\log h_0 = H_0$. Согласно (4) при больших кислотностях, когда $h_0 \gg K_a$, наступает полная протонизация реагента, $k = k_0$. Экспериментально это было показано А. И. Тальвиком и В. А. Пальмом на примере кислотного гидролиза этилацетата.

По настоящее время неясно, все ли кислотно-каталитические реакции имеют механизм, представленный схемой (3), особенностью которого является быстрая равновесная протонизация реагента и дальнейшее сравнительно медленное превращение протонизованной формы. В случае «специфического кислотного катализа» ионом водорода положительное решение этой проблемы не встречает серьезных возражений. В случае «общего кислотного катализа» проблема несколько сложнее. Соотношение типа (1) может быть, с первый взгляд, истолковано только таким образом, что в данном случае медленной стадией реакции является передача протона реагенту, причем

каждая присутствующая в системе кислота отдает протон с различной, характерной для нее скоростью. Большинство изученных случаев «общего кислотного катализа» относится к прототропным превращениям. Поэтому теоретические воззрения на этот тип кислотно-каталитических реакций тесно связаны со взглядами на механизм прототропных превращений.

Кислотно-каталитическая энолизация ацетона протекает по типичной схеме прототропного превращения:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H^+ \rightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C^+}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + H^+. \qquad (5)$$

Даусон с сотр. рассматривают эту реакцию лишь с точки зрения выполнения для наблюдаемой константы скорости соотношения типа (1), не вдаваясь при этом в более подробный разбор ее механизма ([7], [8]). Лаури ([9]) и Свайн ([10]) предлагают тримолекулярный механизм прототропного превращения, который для ацетона записывается следующим образом:

$$AH + O=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-H + OH_2 \rightarrow A^- + HO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + H_3O^+. \qquad (6)$$

где AH — какая-либо кислота. К этой точке зрения позже примкнули также Даусон и Спиви ([11]).

Однако в литературе приведен ряд данных, противоречащих представлениям о тримолекулярном механизме. Таковыми являются результаты изучения кинетики галогенирования ацетона в тяжелой воде и в случае дейтерированного ацетона ([12]), а также кинетики кислородного обмена ацетона, меченного O^{18} ([13]). Представления о тримолекулярности реакции энолизации ацетона подвергнуты критическому разбору Беллом ([14]).

Можно показать, что в случае кислотно-каталитических реакций, протекающих по схеме прототропного превращения:

$$\begin{aligned} &1.\ HB: + H^+ \rightleftarrows HBH^+, \quad \text{быстро;} \\ &2.\ HBH^+ + :C \rightleftarrows BH + HC, \quad \text{медленно,} \end{aligned} \qquad (7)$$

где C — любое основание, присутствующее в системе, выражение типа (1) для константы скорости может быть выведено из тех же исходных предпосылок, которые были использованы при выводе формулы (4). Допустим, что реакция заключается в координации протона с неподеленной электронной парой в центре основности реагента и последующем отрыве протона с какого-либо другого места молекулы реагента. В системе имеются: реагент HB: кислоты H_2O, H_3O^+ и A_iH, основания OH^-, H_2O и A_i^-. Концентрация HBH^+ равна

$$[HBH^+] = [HB]_0\, h_0 / (h_0 + K_{a\,HB}).$$

Скорость реакции лимитируется скоростью взаимодействия HBH с различными основаниями, имеющимися в системе. Наблюдаемая константа скорости, следовательно, равна

$$k = (k_{OH^-} h_0 [OH^-] + k_{H_2O} h_0 [H_2O] + \sum_i k_{A_i^-} h_0 [A_i^-])(h_0 + K_{a\,HB})^{-1}. \qquad (8)$$

В разбавленных кислотах $h_0 = [H_3O^+]$. При условии, что $h_0 \ll K_{a\,HB}$ выражение (8) сводится к следующему:

$$k = \frac{k_{OH^-}}{K_{a\,HB}} [H_3O^+][OH^-] + \frac{k_{H_2O}}{K_{a\,HB}} [H_2O][H_3O^+] + \sum_i \frac{k_{A_i^-}}{K_{a\,HB}} [H_3O^+][A_i^-]. \qquad (9)$$

скольку $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ и $[H_3O^+][A_i^-] = K_{A_i H}[A_iH]$, где K_w — ионное произведение воды и $K_{A_i H}$ — константа диссоциации A_iH, то выражение (9) может быть переписано так:

$$k = \frac{k_{OH^-}}{K_{a\,НВ}} K_w + \frac{k_{H_2O}}{K_{a\,НВ}} [H_3O^+] + \sum_i \frac{k_{A_i^-}}{K_{a\,НВ}} [A_iH]. \qquad (10)$$

гко заметить, что формулы (10) и (1) совершенно аналогичны. Выражения па (9) и (10), в числе других абстрактно возможных вариантов, приводятся дерсеном (15) и Беллом (16). Нами была исследована кинетика энолизации ацетона в дных растворах соляной кислоты при нцентрациях HCl от 0,04 до 11,2 *N* при 25 и 35°. При этом значения H_0 изменялись от +1,5 до —4,0. Скорость реакции измерялась спектрофотометрически по были брома при реакции бромирования етона, скорость которой равна скорости олизации (6). До значения $H_0 = 0$ зависимость между логарифмом наблюдаемой номолекулярной константы скорости k_I функцией кислотности H_0 была линейй с наклоном, равным единице. При 25° ши данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами других торов (8, 19). При более отрицательных ачениях H_0 кривая зависимости $\log k_I$ от «загибается», как это имело место в учае кислотного гидролиза этилацетата (см. рис. 1). При больших концентрациях HCl константа скорости пропорциональна концентрации Cl^- не зависит от кислотности (см. табл. 1).

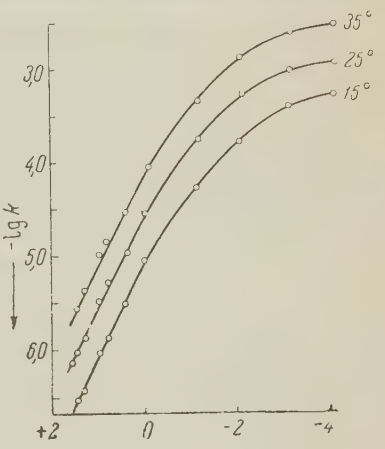


Рис. 1

Таблица 1

[HCl] мол/л	$h_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{k_I^{25°}}{[Cl^-]} \cdot 10^4$	[HCl] мол/л	$h_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{k_I^{25°}}{[Cl^-]} \cdot 10^4$
8,71	1,00	1,038	10,25	3,98	1,051
9,25	1,59	1,058	10,70	6,30	1,043
9,75	2,52	1,064	11,18	10,00	1,026

Полученные нами данные указывают на следующий механизм кислотно-талитической энолизации ацетона:

$$1.\ CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H^+ \rightleftarrows CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{+}{C}}-CH_3, \quad \text{быстро;}$$

$$2.\ \text{а)}\ CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{+}{C}}-CH_3 + H_2O \xrightarrow{k_{H_2O}} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + H_3O^+, \quad \text{медленно;} \qquad (11)$$

$$\text{б)}\ CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{+}{C}}-CH_3 + Cl^- \xrightarrow{k_{Cl^-}} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + HCl.$$

ри малых концентрациях HCl скорость лимитируется стадией 2а), при льших концентрациях HCl — стадией 2б).

Нами были вычислены значения k_{H_2O}, k_{Cl^-} и константы основности K_a ацетона. Значения k_{Cl^-} получены, исходя из пропорциональности k_I концентрации Cl^- при больших h_0 и $[Cl^-]$. Значения k_{H_2O} и K_a рассчитаны исходя из величины отклонения кривой зависимости между $\log k_I$ и H от прямой, изображающей эту зависимость при малых кислотностях. Расчет производился в интервале значений H_0 от $-0{,}2$ до $-1{,}0$. При этом учитывалась зависимость H_0 от температуры ([19]). Для указанных величин получены следующие значения:

$$k_{H_2O} = 4{,}6 \cdot 10^4 e^{-13700/RT}; \quad k^{25^\circ}_{H_2O} = 4{,}3 \cdot 10^{-6};$$

$$k_{Cl^-} = 2{,}7 \cdot 10^7 e^{-15500/RT}; \quad k^{25^\circ}_{Cl} = 1{,}0 \cdot 10^{-4};$$

$$K_a = e^{-22/R} e^{+7800/RT}; \quad pK^{25^\circ}_a = -091.$$

При передаче протона от H_3O^+ к карбонильной группе ацетона поглощается энергия около 8 ккал/моль и увеличивается энтропия на 22 энтр единиц.

Подстановка полученных значений k_{H_2O}, k_{Cl^-} и K_a в формулу

$$k = (k_{H_2O} a_{H_2O} + k_{Cl^-} [Cl^-]) h_0 (h_0 + K_a)^{-1} \qquad (12$$

позволяет вычислить значения k_I в хорошем согласии с экспериментом пр всех значениях H_0 от $+4$ до -4, за исключением интервала от -1 до -3 В этом интервале вычисленные значения k_I получаются больше экспери ментальных, однако не более, чем в два раза.

В формулу (12) входит активность воды, поскольку коэффициент актив ности H_2O претерпевает значительные изменения с увеличением концентра ции HCl. Коэффициент активности Cl^-, напротив, во-видимому, не претер певает существенных изменений ([17]), поэтому можно подставить прост $[Cl^-]$.

Из приведенных данных следует, что в данном конкретном случае та называемый «общий кислотный катализ» в принципе ничем не отличается от «специфического». Скорость реакции лимитируется концентрацией про тонизованной формы реагента. Каталитическая активность среды пропор циональна ее кислотности, а не концентрации какой-либо кислоты.

Тартуский государственный университет

Поступило 11 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. P. Bell, Acid-Base Catalysis, Oxford, 1941. [2] L. P. Hamme A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 279 (1932). [3] L. P. Hamme M. A. Paul, J. Am. Chem. Soc., **56**, 827 (1934). [4] В. А. Пальм, Исследовани кинетики и механизма реакции хлорирования *n*-фенилуретилансульфокислоты хлорсульфо новой кислотой, Диссертация, Тарту, 1956. [5] В. А. Пальм, ЖФХ, **32**, № 3, 62 (1958). [6] A. Lapworth, J. Chem. Soc., **1904**, 30. [7] H. M. Dawson, M. Le lie, J. Chem. Soc., **1909**, 1860. [8] H. M. Dawson, J. Powis, J. Chem. Soc., **191** 2135. [9] J. M. Lowrey, J. Chem. Soc., **1927**, 2544. [10] C. G. Swain, J. Am. Chem Soc., **72**, 4578 (1950). [11] H. M. Dawson, E. Spivey, J. Chem. Soc., **1930**, 218 [12] O. Reitz, Zs. phys. Chem. A, **179**, 119 (1936). [13] M. Cohn, H. C. Urey, Am. Chem. Soc., **60**, 679 (1938). [14] R. P. Bell, P. Jones, J. Chem. Soc., **1953**, 8 [15] K. J. Pedersen, J. Phys. Chem., **38**, 581 (1934). [16] Р. Белл, Сборн. Катали Исследование гомогенных процессов, ИЛ, 1957, стр. 33—37. [17] М. И. Винник Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков, ЖФХ, **30**, № 4, 827 (1956). [18] А. И. Гельш штейн, Г. Г. Шеглова, М. И. Темкин, ДАН, **107**, № 1, 103 (1956 [19] D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., **1957**, 2878.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Л. ЦЕТЛИН, В. А. СЕРГЕЕВ, С. Р. РАФИКОВ,
лен-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, П. Я. ГЛАЗУНОВ и Л. Д. БУБИС

ЭФФЕКТ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Известно, что в определенных условиях кислород ингибирует радикаль-ю полимеризацию многих виниловых мономеров. Радиационная полимери-ция, протекающая по радикальному механизму, также ингибируется слородом ([1]). В соответствии с этим нами было установлено, что метил-акрилат в присутствии воздуха под действием ионизирующих излучений полимеризуется: его вязкость заметным образом не изменяется даже при ьма длительном облучении. Однако облученный на воздухе мономер и последующем его хранении может самопроизвольно полимеризоваться и комнатной и более низкой температуре до высоких степеней превраще-я; необходимым условием начала такой полимеризации является прекра-ение доступа кислорода воздуха к облученному мономеру ([2]). В присут-вии же воздуха облученный мономер не полимеризуется даже при весьма ительном его хранении. Указанный способ полимеризации, основанный использовании энергии ионизирующих излучений, может представить ределенный практический интерес, поскольку радиационное инициро-ание цепных процессов полимеризации является одним из наиболее реаль-х путей использования излучений в химии ([3]). В связи с этим нами было оведено исследование основных закономерностей этого процесса.

Облучение мономера производили быстрыми электронами энергии щностью в 900 кэв, источником которых служила ускорительная установ-Института физической химии АН СССР; электронный ток контролиро-ли при помощи ионизационной камеры ([4]). Ячейка для облучения пред-авляла собой открытый цилиндрический стеклянный сосуд с двойными енками для охлаждения мономера проточной водой. Диаметр ячейки со-авлял 50 мм, толщина слоя облучаемого мономера — 25 мм. Перемешива-е мономера, обеспечивающее постоянную концентрацию в нем кислорода здуха, производили магнитной мешалкой. Кинетику полимеризации лученного мономера исследовали дилатометрическим методом, исполь-я для этого ртутный дилатометр ([5]). Облученный мономер заливали в ди-томер на воздухе, затем замораживали, откачивали до остаточного дав-ния порядка 10^{-2} мм рт. ст., оттаивали, снова замораживали и откачива-, после чего дилатометр заполняли ртутью и ставили в термостат для лимеризации.

Была исследована кинетика полимеризации метилметакрилата в зави-мости от условий его предварительного облучения (дозы R и мощности зы R') и от температуры полимеризации.

На рис. 1 приведены полученные характерные кинетические кривые лимеризации облученного метилметакрилата, снятые при 20°, в зависимо-и от дозы (для этого ряда образцов мощность дозы $R' = \text{const}$). В первом иближении общий характер кинетических кривых не отличается от харак-ра аналогичных кривых для перекисной и других видов радикальной по-меризации. Они характеризуются постоянной начальной скоростью лимеризации (V_0) с последующим самоускорением процесса («гель-эффек-м»). С увеличением значения R скорость полимеризации возрастает,

причем V_0 пропорциональна к $R^{1/2}$ (рис. 2). Уже из этих фактов можно пред положить, что наблюдаемая полимеризация протекает по радикальному механизму, для которого характерны бимолекулярный обрыв кинетических цепей за счет рекомбинации макрорадикалов и линейная зависимость ско рости реакции инициирования от кон центрации инициатора-источника ради калов. Естественно предположить, что инициирующими соединениями здесь служат продукты радиационного окис ления метилметакрилата, а именно: пе рекиси, появляющиеся при облучении органических соединений в результате взаимодействия с кислородом первичн образующихся радикалов ([6]). Действи тельно, йодометрическое определени перекисных соединений в образцах об лученного метилметакрилата, представ ленных на рис. 1, показало, что коли чество образующихся перекисных груп пропорционально дозе, и, следователь но, V_0 пропорционально $C^{1/2}$, где C – концентрация перекисных групп. Эт согласуется со сделанным предположением относительно характера про цесса.

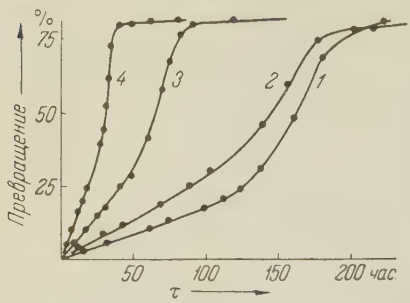


Рис. 1. Кинетика полимеризации облученного метилметакрилата при 20°. Мощность дозы—$2{,}2 \cdot 10^{17}$ эв/см³ сек. Доза: *1* — $1{,}3 \cdot 10^{19}$ эв/см³; *2* — $6{,}6 \cdot 10^{19}$ эв/см³; *3* — $2{,}0 \cdot 10^{20}$ эв/см³; *4* — $8{,}0 \cdot 10^{20}$ эв/см³

Исследование влияния на величину V_0 мощности дозы показало, чт в исследованном диапазоне значений R' $5 \cdot 10^{16}$—10^{18} эв/см³ сек равны

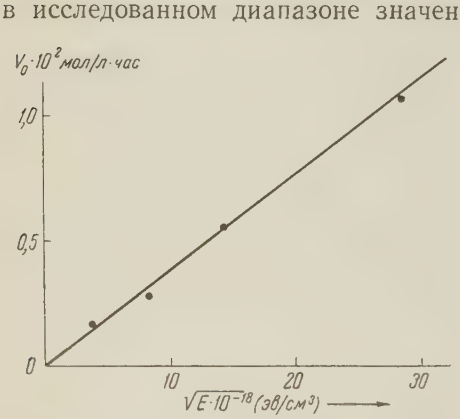


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации облученного метилметакрилата от дозы (при мощности дозы $2{,}2 \cdot 10^{17}$ эв/см³ сек)

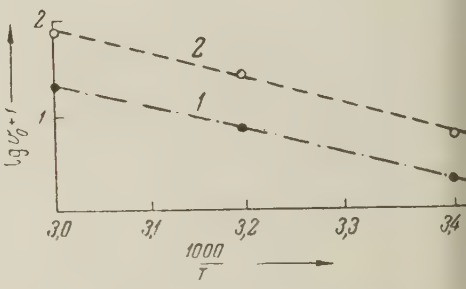


Рис. 3. Зависимость начальной скорости п лимеризации облученного метилметакр лата от температуры при дозах: *1* $6{,}6 \cdot 10^{19}$ эв/см³; *2* — $4{,}0 \cdot 10^{20}$ эв/см³ (мощнос дозы $2{,}2 \cdot 10^{17}$ эв/см³ сек)

дозы излучения при изменении соотношения между R' и продолжител ностью облучения действуют неодинаково: чем больше R', тем меньше V причем V_0 пропорциональна $(R')^{-1/4}$.

На рис. 3 приведены результаты исследования влияния температур при которой проводилась полимеризация облученного метилметакрилат на величину V_0. Вычисление из этих данных полной энергии активаци процесса дало величину $E = 11{,}2$ ккал/моль, которая значительно ни аналогичной величины для полимеризации метилметакрилата с перекись бензоила, составляющей 19,7 ккал/моль ([7]). Вычисление энергии акт вации реакции инициирования, исходя из найденного значения полн энергии активации полимеризации и из известных значений энерги активации роста цепей (6,3 ккал/моль) и из обрыва (2,8 ккал/моль), да значение 13,0 ккал/моль. Эта величина меньше энергии активации расп

перекиси метилметакрилата, получаемой при термическом его окислении 0 ккал/моль) ([8]). Очевидно, высокая активность перекисных групп, об-ующихся при радиационном окислении метилметакрилата, и определяет можность проведения таким путем низкотемпературной полимериза-. Природа этого явления требует дальнейшего исследования. Возможно, высокая активность перекисей определяется их окислительно-восстано-ельным взаимодействием с други-продуктами радиационного окис-ия мономера (альдегиды и др.).

Более детальное исследование по-енных кинетических кривых по-ало, что они имеют значительно ее плавный ход, чем в случае по-меризации метилметакрилата с пе-исью бензоила: «гель-эффект» в ис-дуемом случае наблюдается при ественно больших степенях пре-щения, а отношение максималь-скорости на стадии самоускоре-к начальной скорости имеет ьшее значение. Это наглядно пока-о на рис. 4, на котором сопостав-ы кривые зависимости относитель-скорости полимеризации (отно-ние скорости в данный момент к альной скорости) от относитель-й ее продолжительности. Указан-особенность хода кинетических вых связана, по-видимому, с тем, в нашем случае обрыв кинетиче-х цепей осуществляется не только ем рекомбинации макрорадикалов (замедление этого процесса с ростом кости системы и определяет «гель-эффект» ([9])), но и взаимодействием тущей цепи со сравнительно низкомолекулярными частицами.

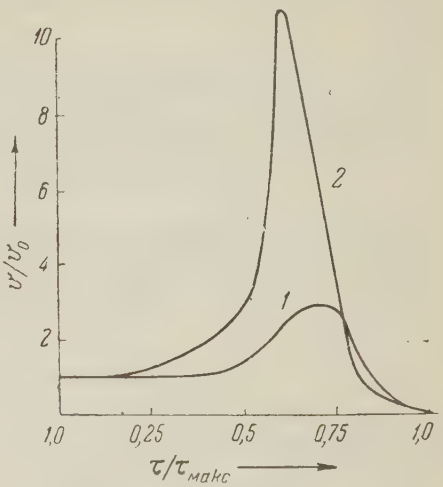


Рис. 4. Влияние способа инициирования на ход кинетических кривых полимеризации метилметакрилата (температура 60°). *1* — полимеризация предварительно облученного мономера (доза 4.10^{20} эв/см^3); *2* — полимеризация метилметакрилата в присутствии 0,01%-й перекиси бензоила

Рассматриваемый здесь метод радиационной полимеризации, сохраняя кное преимущество обычного способа радиационной полимеризации — можность проведения процесса при низких температурах, в то же время воляет проводить процессы облучения мономера и его полимеризации дельно, применяя непрерывный способ облучения мономера в протоке альнейшую его полимеризацию вне сферы действия излучения. Важным имуществом метода является также относительно плавный ход кинети-ких кривых полимеризации, что может существенно облегчить проведе-блочной полимеризации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Magat, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **22**, 141 (1957). [2] В. В. Коршак, Р. Рафиков, В. А. Сергеев, Б. Л. Цетлин, Авторское свидетельство 16349 (1958). [3] С. С. Медведев, Сборн. Изотопы и излучения в химии, Изд. СССР, 1958, стр. 103. [4] П. Я. Глазунов, Г. Б. Радзиевский, Сборн. ствие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СР, 1958, стр. 395. [5] Б. Н. Морыганов, Л. И. Ефимов, В. В. Любиа, Тр. по химии и технологии полимеров, в. 2, Горький, 1958, стр. 368. А. Бах, Сборн. Радиационная химия, Изд. АН СССР, 1955, стр. 145. V. Schulz, F. Blaschke, Zs. phys. Chem., B. **50**, 305 (1941). [8] Cheng ng, Tien Jn-Lin, Acta chim. sinica, **24**, 2, 135 (1958). [9] G. V. Schulz, Harborth, Makromolek. Chem., **1**, 106 (1947).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ЭРШЛЕР, М. А. НЕЖЕВЕНКО и Г. Г. МЯСИЩЕВА

МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННОГО РАСПАДА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. И. Алихановым 28 I 1959)

В работах по радиационному распаду H_2O_2 ([1–9]) не делалось попыток сопоставить выход $G_{H_2O_2}$ этого процесса с точными данными Аллена ([10]) по радиолизу воды при действии γ-излучения. Эти данные можно представить уравнением

$$(2k + l)\,H_2O = (2m + n)\,H_2O = n\mathrm{H} + m\,\mathrm{OH} + l\,H_2O_2 + k\,H_2, \qquad (\mathrm{I})$$

где $n = 3{,}64$, $m = 2{,}86$, $l = 0{,}87$, $k = 0{,}48$ — коэффициенты Аллена, дающие количество соответствующих частиц, возникающих при поглощении 100 эв излучения. Мы покажем, что такое сопоставление дает возможность уяснить механизм процесса. Оно облегчается, если проводить радиолиз водных растворов H_2O_2 в отсутствие H_2 и O_2, например, продувая через жидкость тщательно очищенный N_2. В этих условиях, если пренебречь реакциями между радикалами H и OH, то без выделения кислорода могут протекать только следующие

$$H_2O_2 + \mathrm{H} \rightarrow H_2O + \mathrm{OH}; \qquad (\mathrm{II})$$

$$H_2O_2 + \mathrm{OH} \rightarrow H_2O + HO_2; \qquad (\mathrm{III})$$

$$HO_2 + \mathrm{H} \rightarrow H_2O_2. \qquad (\mathrm{IV})$$

Наличие реакции (IV) до сих пор обычно не учитывалось, однако легко видеть, что в ее отсутствие должно выполняться неравенство $-G_{H_2O_2} > {}^3/_2 m + {}^1/_2 n - l = 6{,}02$. Следовательно, неравенство $-G_{H_2O_2} < 6{,}02$, наблюдаемое в наших опытах, однозначно указывает на протекание реакции (IV). Таким образом, группа реакций (I), (II), (III), (IV) (в дальнейшем обозначаемая (A)) должна учитываться при любом механизме распада перекиси.

Следующие реакции могут протекать в растворах H_2O_2 с выделением кислорода:

$$HO_2 + \mathrm{OH} \rightarrow H_2O + O_2; \qquad (\mathrm{B})$$

$$H_2O_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + \mathrm{OH} + O_2; \qquad (\mathrm{C})$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2; \qquad (\mathrm{D})$$

$$H_2O_2 + 2HO_2 \rightarrow 2H_2O_2 + O_2 \qquad (\mathrm{E})$$

Реакция (B) рассматривалась С. Я. Пшежецким и сотр. ([9]) как наиболее вероятная реакция обрыва цепей при распаде перекиси водорода. Гарт ([4]) считал наиболее вероятной реакцию (E), другие авторы — реакцию (D). Выявление превалирующей реакции обрыва цепей при распаде H_2O_2 возможно путем сопоставления данных Аллена с величинами $G_{H_2O_2}$ в условиях, когда цепи практически отсутствуют, т. е. когда кислород выделяется главным образом по реакциям обрыва ($-G \leqslant 6$). Методом стационарных состояний находим следующие уравнения для $G_{H_2O_2}$ в случае механизмов

лада, включающих различные реакции выделения O_2:

анизм	Уравнение	
+ B	$\frac{k_{II}k_B}{k_{III}k_{IV}} = \frac{(1/2\,n - 1/2\,m + l - G)(1/2\,m - 1/2\,n + l - G)}{(3/2n + 1/2\,m - l + G)(m+n)}$;	(1)
+ C	$\frac{k_{II}k_C}{k_{IV}}[H_2O_2]^2(1/2\,I)^{-1} = \frac{n-m}{n+m}(1/2m - 1/2\,n + l - G)$;	(2)
+ D	$\frac{k_{II}k_D^{1/2}}{k_{IV}}[H_2O_2](1/2\,I)^{-1/2} = \frac{(1/2n - 1/2m + l - G)(1/2m - 1/2n + l - G)^{1/2}}{(3/2n + 1/2m - l + G)}$;	(3)
+ E	$\frac{k_E k_{II}^2}{k_{IV}^2}[H_2O_2]^3(1/2\,I)^{-1} = \frac{(1/2m - 1/2n + l - G)(1/2n - 1/2m + l - G)^2}{(1/2m + 3/2n - l + G)^2}$,	(4)

k_i — константы скорости реакций, указанных в индексе; $[H_2O_2]$ — центрация перекиси и I — интенсивность излучения.

Легко видеть, что для построения вых $G_{H_2O_2}(\lg F^{1/p})$ (через F обозна- ы функции $G_{H_2O_2}$, стоящие в пра- частях уравнений (2), (3), (4), — степень $[H_2O_2]$ в уравнении; уравнения (1) $G = \text{const}$, причем $3 < -G < 6{,}02$) достаточно знать ффициенты Аллена. С другой, роны, ясно, что построенные таким ем кривые должны по форме падать с кривыми $G_{H_2O_2}(\lg[H_2O_2])$ тличаться от последних только ожением по оси абсцисс. Из урав- ий следует, что при изменении I константа k_i (т. е. температуры) вые $G_{H_2O_2}(\lg[H_2O_2])$ сдвигаются, не яя формы, параллельно оси абс- с. На рис. 1 нанесены такие кривые всех рассмотренных механизмов. дно, что данные опыта (точки)* $-G_{H_2O_2} < 6$ совпадают только с вой механизма A + D и явно ходятся с остальными. По этим ным $\frac{k_{II}}{k_{IV}}k_D^{1/2} = 0{,}6\text{л}^{1/2}M^{-1/2}\,\text{сек}^{-1/2}$.

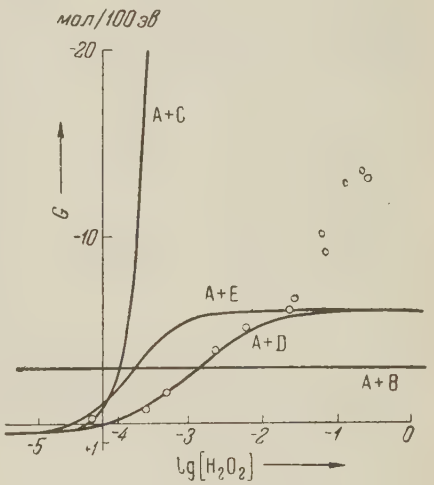


Рис. 1. Кривые $G(\lg F^{1/p})$, построенные для всех механизмов, перенесены без изменения на график $G(\lg[H_2O_2])$ и сдвинуты параллельно оси $\lg[H_2O_2]$ до совмещения с экспериментальными точками, снятыми в области $-G < 6{,}0$; концентрация H_2O_2 выражена в мол. на литр

При $-G_{H_2O_2} > 6$ к реакциям A + D добавляется реакция C, обеспечи- ющая цепной процесс. Для механизма A + D + C имеем

$$G_{H_2O_2} = k - \frac{2}{I}(D + C), \tag{5}$$

D и C — скорости соответствующих реакций

$$D = k_D[HO_2]^2, \quad C = k_C[HO_2][H_2O_2]. \tag{6}$$

Для определения $[HO_2]$, входящего в (6), получаем методом стацио- ных состояний уравнение

$$[HO_2]^2 = \left[m + n\frac{1 - k_{IV}[HO_2]/k_{II}[H_2O_2]}{1 + k_{IV}[HO_2]/k_{II}[H_2O_2]}\right]\frac{I}{2k_D}, \tag{7}$$

* Приводимые величины $G_{H_2O_2}$ получены с растворами трижды перегнанной под вакуу- м без кипения ($t = 35°$) перекиси.

в котором $[HO_2]$ оказывается функцией $[H_2O_2]$, трех констант k_i и коэффициентов Аллена. Но, вводя новые переменные x и y:

$$[H_2O_2] = x\frac{k_{IV}}{k_{II}}\left(\frac{I}{2k_D}\right)^{1/2}, \quad [HO_2] = y\left(\frac{I}{2k_D}\right)^{1/2}, \tag{8}$$

получаем на основе уравнения (7) кривую

$$y(\lg x) \tag{9}$$

(рис. 2), форма которой определяется уже только коэффициентами Аллена и не зависит от I и k_i.

Комбинируя (5), (6) и (8), получаем

$$G_{H_2O_2} = k - [y^2 + Qxy], \qquad Q = k_C k_{IV} / k_D k_{II}. \tag{10}$$

Из уравнения (10) следует, что форма кривой $G_{H_2O_2}(\lg x)$ не зависит от интенсивности излучения, а из (8) — что кривые $G_{H_2O_2}(\lg x)$ и $G_{H_2O_2}(\lg [H_2O_2])$ тождественны по форме, различаясь положением по оси абсцисс. Далее из тех же уравнений следует, что при изменении интенсивности кривая $G_{H_2O_2}(\lg [H_2O_2])$ сдвигается, оставаясь параллельной себе вдоль оси абсцисс, причем сдвиг равен приросту величины $\lg I^{1/2}$.

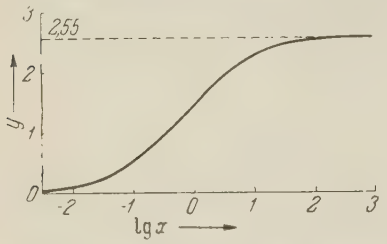


Рис. 2. График $y(\lg x)$, построенный по уравнениям (7) и (8)

Для определения Q в уравнении (10) заметим, что при больших x, а следовательно и больших $[H_2O_2]$, $y \to 2{,}55$ (см. рис. 2), и для $G_{H_2O_2}$ имеем на основе (10) и (6)

$$G_{H_2O_2} = 0{,}48 - \left[2{,}55^2 + 2{,}55\frac{k_C}{k_D^{1/2}}\frac{[H_2O_2]}{(1/2\,I)^{1/2}}\right] = -6{,}02 - 3{,}6\frac{k_C}{k_D^{1/2}}I^{-1/2}[H_2O_2], \tag{11}$$

т. е. $G_{H_2O_2}$ становится линейной функцией $[H_2O_2]$. Экспериментальные значения $G_{H_2O_2}$ при больших $[H_2O_2]$ хорошо укладываются на прямую

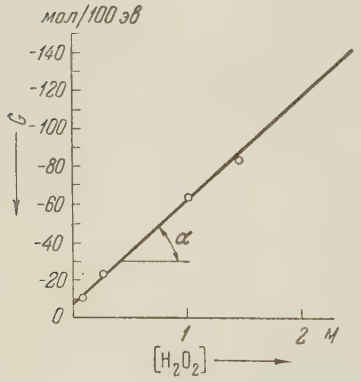


Рис. 3. График $G_{(H_2O_2)}$ согласуется с уравнением (11) при $I = 8 \cdot 10^{20}$ эв/л·мин

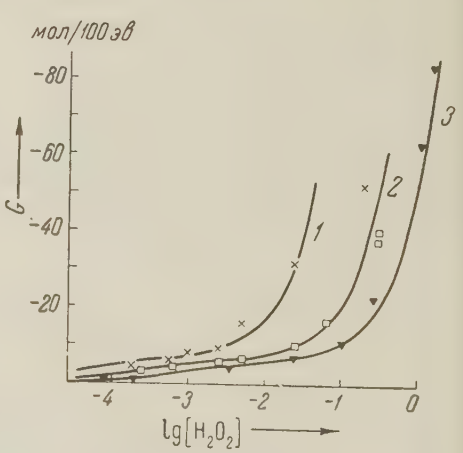


Рис. 4. Теоретические кривые $G(\lg [H_2O_2])$, построенные по уравнениям (7), (8) и (10) при $M = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$. $1 - I = 1{,}16 \cdot 10^{19}$ эв/л·мин; $2 - 4{,}4 \cdot 10^{19}$ эв/л·мин; $3 - 8 \cdot 10^{20}$ эв/л·мин ($[H_2O_2]$ в молях на литр))

уравнения (11) (рис. 3). Получается прямая, отсекающая на оси ординат отрезок, равный ~ 6. Из наклона прямой находим $k_C/k_D^{1/2} = I^{1/2} \operatorname{tg}\alpha / 3{,}6 = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$ л$^{1/2}$ $M^{-1/2}$ сек$^{-1/2}$. Отсюда $Q = (k_C / k_D^{1/2}) : (k_{II} k_D^{1/2} / k_{IV}) = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$

строенная на основе уравнений (10) и (9) по этому значению Q кривая $O_2(\lg [H_2O_2])$ хорошо совпадает с опытными данными во всем интервале O_2. Как видно из рис. 4, при изменении интенсивности эта кривая, в ласии с теорией, сдвигается параллельно себе вдоль оси $\lg [H_2O_2]$ на ичину прироста $\lg I^{1/2}$.

Приведенный анализ показывает, что радиационный распад перекиси текает по механизму A + D + C. Такой анализ, по-видимому, приме- к различным радиолитическим процессам.

Институт теоретической и экспериментальной физики
Академии наук СССР

Поступило
26 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Risse, Zs. phys. Chem., **140** A, 133 (1929). [2] H. Fricke, J. Chem. Phys., 64 (1935). [3] S. R. Johnson, J. Chem. Phys., **19**, 1204 (1951). [4] E. J. Hart, S. Matheson, Disc. Farad. Soc., **49**, 1160 (1953). [5] F. S. Dainton, owbotton, Trans. Farad. Soc., **49**, 1160 (1953). [6] A. O. Allen, C. J. Hochadel, J. A. Chormley, T. W. Davis, J. Phys. Chem., **56**, 575 (1952). . И. Долин, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 7. . И. Веселовский, Г. С. Тюриков, Сборн. работ по радиационной химии, . АН СССР, 1955, стр. 61. [9] В. Я. Черных, С. Я. Пшежецкий, С. Тюриков, Тезисы докладов I Всесоюзн. совещ. по радиацион. хим., . АН СССР, 1957, стр. 18. [10] A. O. Allen, Rad. Res., **1**, 85 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Г. С. ГАНЕШИН и И. А. ШИЛКИНА

ИСКОПАЕМАЯ ДРЕВЕСИНА GUPRESSINOXYLON CUPRESSOIDES HUSEL В ОСАДКАХ СУЙФУНСКОЙ СВИТЫ (ЮЖНОЕ ПРИМОРЬЕ)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 15 I 1959)

В Южном Приморье в бассейне р. Суйфуна и по окраине Уссури-Ханкой равнины широко распространены континентальные верхнетретичосадки. Наиболее молодыми среди них являются отложения суйфунской ы, состоящей из нижней толщи пепловых туфов и верхней толщи конератов и галечников с линзами песков, гравелитов и прослоями переженных туфов. Возраст суйфунской свиты большинством исследовапринимался как плиоценовый или плиоцен-древнечетвертичный. а основании собранных в последние годы материалов и особенно в ретате изучения спорово-пыльцевых комплексов указанных толщ теперь о уверенно говорить об их различном возрасте. Толща пепловых туфов, торых встречается многочисленная и разнообразная флора, имеет, ее всего, верхнемиоценовый возраст (1). По мнению А. Н. Криштофовича, ражения о сравнительной древности суйфунской флоры основываютпервую очередь, на факте существования в суйфунском литоцикле поре) двух вымерших теперь в Азии хвойных — Sequoia Langsdorfii xodium distichum, живущих в несколько измененной форме только верной Америке.

ерхняя толща галечников и конгломератов, залегающих в туфах, молона имеет, по-видимому, плиоцен — нижнечетвертичный возраст.

о данным В. Ф. Гапоновой, в толще галечников (карьер между сс. Разное и Кипарисово) были встречены отложения, очень бедные пыльцой орами. Основная роль в спорово-пыльцевых спектрах этих отложений адлежит хвойным типа Pinaceae (Pinus, Picea, Abies, Coniferae), составщим 81—94,6%. В небольших количествах (1—3,2%) встречается ца сем. Taxodiaceae.

иственные в спектрах составляют не более 5—19% и представлены йствами: Betulaceae, Juglandaceae (Juglans, Pterocarya), Ulmaceae, ceae (Quercus), Tiliaceae. Из трав отмечаются сем. Gramineae, Nympha- Compositae.

о этим особенностям возраст отложений не может быть определен точчем плиоцен — древнечетвертичный.

ас в данном случае интересует толща пепловых туфов, в которой была ечена ископаемая древесина. Упоминания о присутствии окремненной есины в осадках суйфунской свиты имеются в работах ряда геологов, ко без точного ботанического определения.

реди толщи туфов в районе ст. Кипарисово Дальневосточной ж. д. 3 г. А. И. Моисеевой и Л. В. Бурилиной были произведены сборы окремой древесины. В этом же году в обнажении туфов в осыпи небольшие мки аналогичного типа древесины были найдены Г. С. Ганешиным на Песчаном (Западное побережье Амурского залива) (рис. 1).

районе ст. Кипарисово, в обнажении левого берега р. Суйфуна, были и встречены крупные части стволов и, по-видимому, пней до 0,5 м в по-

перечнике. Образцы этой древесины хранятся в Приморском геологическо управлении, во ВСЕГЕИ (рис. 2) и Ботаническом институте Академ наук СССР.

Остановимся несколько подробнее на геологических условиях, в кот рых была найдена древесина. В этом районе обнажается следующий ко плекс осадков (снизу вверх):

1. Песок серый туфогенный, полимиктовый, неслоистый, слабо сцеме тированный глинистым материалом . . . . . Мощность 0,30

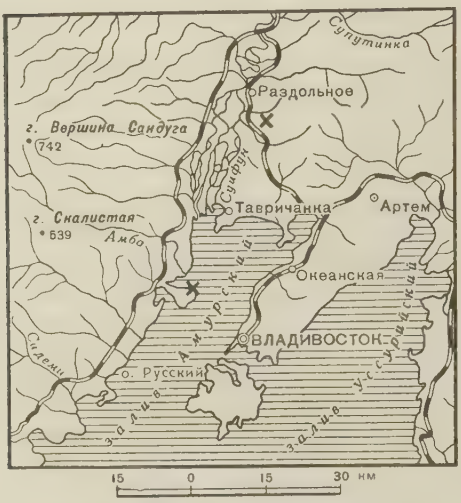


Рис. 1. Схематическая карта. Крестом отмечены места находок древесины

2. Туф пелитовый серый, силь измененный, напоминающий трепел ную глину с неясной горизонтальн слоистостью . . . . Мощность 2,0

3. Трепеловидная глина серая реликтовой пепловой структуро Местами наблюдается ожелезнение виде пятен и потеков . . . . . Мощность 1,0

4. Туфопесчаник светло-серый кристалло-витрокластической стру турой, состоящий из угловатых, ре слегка окатанных, иногда разбит трещинами зерен кварца, обломк вулканического стекла и полев шпатов . . . . . Мощность 0,10

5. Туф пелитовый светло-коричн вый с витрокластической структуро неясной горизонтальной слоистост с включениями черного углисто материала . . . . Мощность 0,30

6. Туф алевритовый светло-серый с витрокластической структурой. В шне — это плотная порода, хорошо размокающая и разбухающая в во Раскалывается на глыбы; на плоскостях раскола наблюдаются налеты уг стого материала и ожелезнение . . . . . Мощность 0,40

7. Туфогенный песок серый, косо- и горизонтально-слоистый с глин стым цементом.

Наблюдаются многочисленные прекрасно сохранившиеся отпечат листьев древесных пород, относящихся, по определению М. И. Борсук, к с дующим формам: Populus balsamoides Goeppert, Prunus sp. (рис. 3).

8. Туф псаммитовый буровато-желтого цвета с витрокластической стр турой, сильно измененный . . . . . Мощность 2,00

9. На размытой сильно ожелезненной поверхности туфов — горизо бурых мелкозернистых ожелезненных песков . . . . Мощность 0,50

10. Галечник в сером, местами ожелезненном супесчаном заполните Галька размером 1—6 см, хорошо окатана, представлена кварцем, крем стыми породами, кварцевыми порфирами. Слоистость горизонталь . . . . . Мощность 1,00

11. Почвенный супесчаный светло-коричневый горизонт . . . . . Мощность 0,20

Обломки окаменевшей древесины были встречены в 8-м горизонте, в ровато-желтом псаммитовом туфе.

По определению И. А. Шилкиной (Ботанический институт АН ССС древесина принадлежит виду Cupressinoxylon cupressoides Kräusel.

Все образцы древесины имеют светлую палевую окраску с участка потемнения, приуроченными к сердцевине ствола, к прогнившей ее час

Узкие и средние годичные кольца выражены отчетливо. Некоторые них сильно смяты, и большая часть имеет вертикальные травматические с ляные ходы, располагающиеся в первом слое ранней и последнем слое по ней древесины. Травматические ходы лежат тесно и тянутся на значите

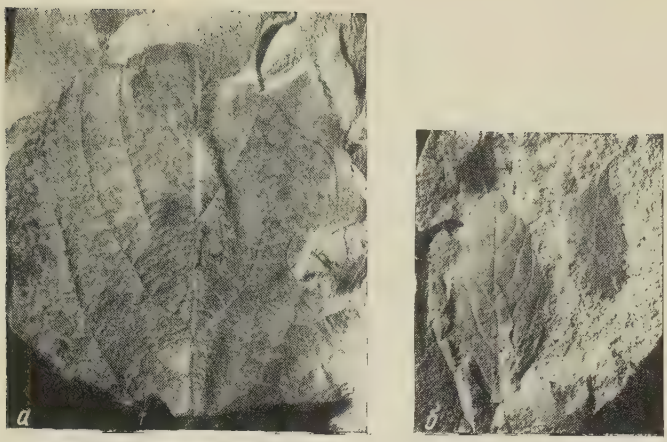
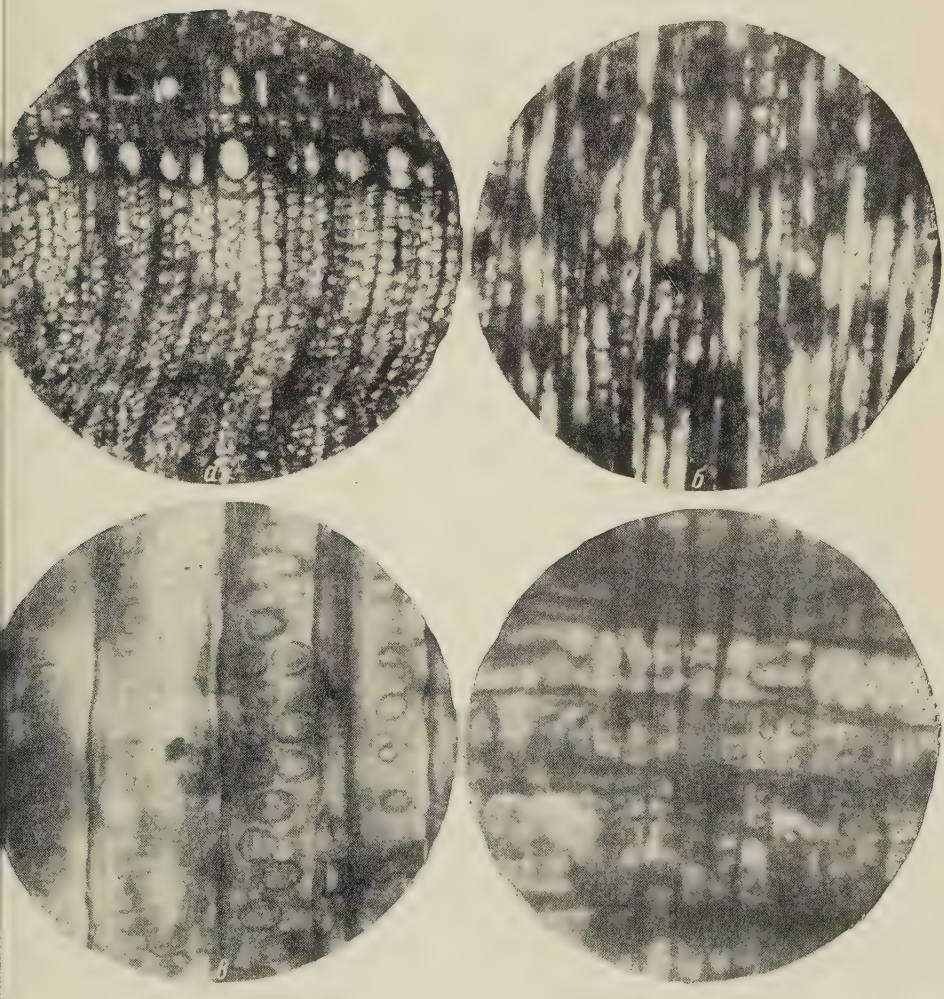


Рис. 3. *а* — Populus balsamoides Goeppert; *б* — Prunus sp.



ис. 4. Cupressinoxylon cupressoides Kräusel. *а* — поперечный срез (100×); *б* — танген-альный срез; *в* и *г* — радиальные срезы: *в* — поровость трахеид (390×); *г* — поровость полей перекреста (780×).

расстоянии. Образование их, по-видимому, вызвано какими-то изменеи в древесине, которые носят травматический характер. Горизонтальсмоляные ходы отсутствуют.

трахеиды ранней и поздней древесины различаются толщиной стенок аметром полости (рис. 4*а*). В ранней древесине — трахеиды полигональформы со сглаженными углами, с крупной полостью. В поздней дре-не — трахеиды с утолщенными ками, уплощены в радиальном авлении; полость узкая, число в трахеид поздней древесины . Переход от ранней древесины здней постепенный. Трахеиды круглыми окончаниями. Поры оложены на радиальных стентрахеид, окаймленные, округ- в одном или двух вертикальрядах лежат свободно, супроые, никогда не соприкасаются.

Рис. 2. Ископаемая древесина Cupressinoxylon cupressoides Kräusel. Внешний вид

аренхима диффузная, обильразличима на тангентальном (рис. 4*б*). Поперечная стенка нхимы гладкая или со слабо женными узелками. Поры не ружены. Лучи однородные от 25 слоев клеток в высоту. ы на полях перекреста купресные, по 1—2, редко 3 поры на перекреста (рис. 4, *г*). Тангенные и горизонтальные стенки ок лучей слабо пористые или кие. Лучевые трахеиды отсутют. Смоляные ходы травматие, так как они располагаются всех годичных слоях, и, кроого, приурочены к ранней и поздней древесине каждого слоя; смыь, они лежат очень тесно и в тангентальном направлении. Горигальные смоляные ходы полностью отсутствуют.

Наличие обильной паренхимы и купрессоидной поровости на полях екреста дает возможность отнести исследуемую древесину к роду Cupnoxylon Gothan. Из всех известных видов этого рода рассматриваемая весина ближе всего стоит к C. cupressoides Kräusel, описанному из буроьных отложений Силезии ([2]).

Ископаемый род Cupressinoxylon Giepp распространен довольно широко) ная с юры. Всего описано 35 видов, из них большинство (26 видов, стно из меловых отложений.

C. cupressoides Kräusel описан из третичных отложений Германии.

Имеющиеся данные позволяют более точно определить возраст окремнендревесины. На основании изучения ископаемой флоры туфов суйфунской ы можно уверенно говорить о миоценовом возрасте древесины Cupresxylon cupressoides Kräusel.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Поступило 13 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Криштофович, Ботан. журн. СССР, **31**, № 4 (1946). [2] R. Kräu- Jahrb. preuss. geol. Landesanst., **39**, T. 1, 427 (1920). [3] R. Kräusel, Paleonphica, **89**, Abt. B, 131 (1934).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОЛОГ

С. К. ГОРЕЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НОВЕЙШЕЙ ТЕКТОНИКИ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПОВОЛЖЬЯ И СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

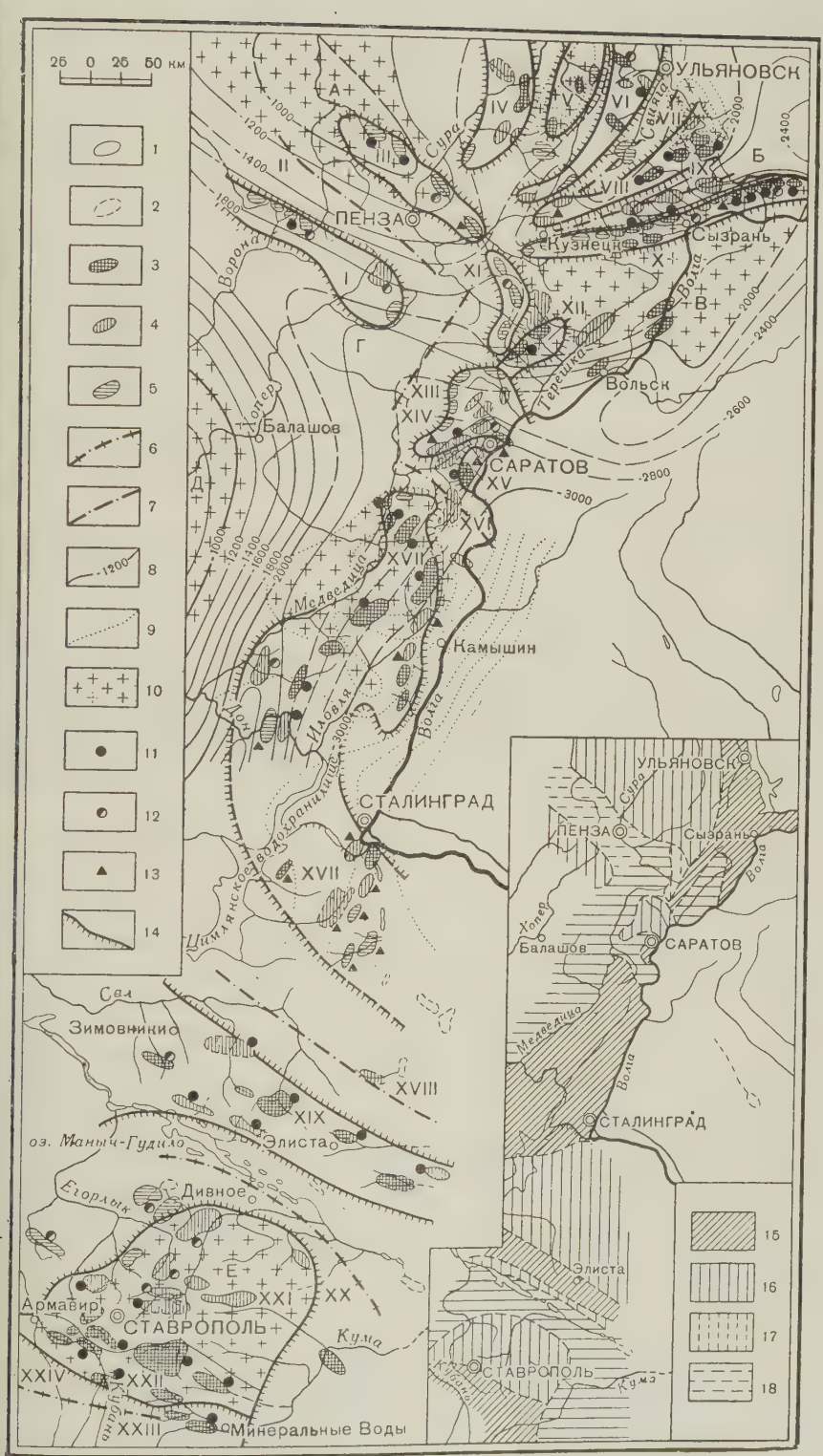
(Представлено академиком И. П. Герасимовым 10 I 1959)

В 1952—1958 гг. автор изучал новейшие (неоген-четвертичные) текто ческие движения локальных антиклинальных и синклинальных струк в пределах рассматриваемой области юго-востока Русской платфор Задача состояла в выявлении частных и общих особенностей неотектон структур и определении ее значения для структурно-геологического а лиза территории. Изучение структур проводилось по комплексной геол геоморфологической методике ([2], [4]) включавшей наряду с применением морфологических методов исследования (изучение речных террас, пове ностей выравнивания и др.) анализ определенных геологических матер лов, в зависимости от их значения для решения поставленных вопро

В результате проведенных исследований выявились следующие осо ности новейшего тектонического развития структур.

По степени тектонической активности изученные локальные подняти прогибы подразделяются на активные, слабо активные и неактивные. Т тонические движения а к т и в н ы х структур находят четкое выраже в строении рельефа, плановых очертаниях гидросети, мощностях и лито циях четвертичных отложений. В районах антиклиналей наблюда сужение речных долин и балок, при этом направление эрозионных ф часто совпадает с направлением падения пластов. Поверхности речных

Рис. 1. Схема неотектоники и структурно-геологических особенностей Поволжья, Ерг и Ставрополья. *1* — контуры локальных антиклинальных поднятий; *2* — то же — син нальных прогибов; *3* — локальные поднятия или прогибы активные; *4* — то же, слабо ак ные; *5* — то же, неактивные; *6* — общее направление осей крупных прогибов с ясно в женной тенденцией новейшего тектонического опускания; *7* — то же без такой тенден *8* — изолинии поверхности кристаллического фундамента; *9* — условные направл изоаномал (редукция Буге); *10* — погребенные своды и крупные выступы кристалличес фундамента, установленные глубоким бурением или намечаемые по данным геофизиче исследований; *11* — локальные поднятия с прямым соотношением различных структу этажей осадочного чехла; *12* — то же с соотношением, близким к прямому: *13* — т с резкими смещениями сводов или полной «инверсией» структур осадочного чехла; контуры крупных антиклинальных структур осадочного чехла (структуры II поря На врезке: *15* — районы общего интенсивного новейшего, тектонического поднятия; то же слабого поднятия; *17* — то же — общего новейшего тектонического опускания; то же — слабого опускания. Наименование структур II порядка: *I* — Керенско-Чембар вал; *II* — Пензо-Муромский прогиб; *III* — Сурско-Мокшинский вал; *IV* — Присур зона поднятий; *V* — Буинско-Корсунская зона поднятий; *VI* — Присвияжская зона п тий; *VII* — Свияжский прогиб; *VIII* — Борлинский вал; *IX* — Мелекесско-Радаев впадина; *X* — Жигулевский вал; *XI* — Гусихинско-Кикинская зона поднятий; *X* Карабулакский вал; *XIII* — Петровская впадина; *XIV* — Саратовская зона подн *XV* — Багаевско-Горючкинские поднятия; *XVI* — Карамышский прогиб; *XVII* — Медведицкий вал; *XVIII* — Преддонецкий герцинский прогиб; *XIX* — Герцинский п бенный кряж Ергеней; *XX* — Манычский прогиб; *XXI* — Ставропольская плакант наль; *XXII* — Южно-Ставропольский вал; *XXIII* — Минераловодский палеоген выступ; *XXIV* — Беломечетский прогиб. Крупные поднятия и впадины фундамента: Токмовский свод; *Б* — Мелекесско-Радаевская впадина; *В* — Средне-Волжский свод; Саратово-Рязанская впадина; *Д* — Воронежский выступ; *Е* — Ставропольский с


25 0 25 50 км
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
УЛЬЯНОВСК
ПЕНЗА
Сызрань
Кузнецк
Вольск
САРАТОВ
Балашов
Камышин
СТАЛИНГРАД
Зимовники
Элиста
Дивное
Армавир
СТАВРОПОЛЬ
Минеральные Воды
Сура
Ворона
Терешка
Хопер
Медведица
Иловля
Волга
Сал
Егорлык
Кума
А
Б
В
Г
Д
Е
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII
XIX
XX
XXI
XXII
XXIII
XXIV

рас образуют здесь крутые вертикальные изгибы (амплитуды поднятий д
5—10 м), сложены слабо сортированным маломощным аллювием или выра
ботаны в коренных породах. Здесь же увеличиваются высоты водораздель
ных поверхностей выравнивания. В пределах активных синклиналей по
верхности выравнивания и речные террасы снижаются. Аллювиальные сви
ты представлены, как правило, мелкоземистыми отложениями повышенно
мощности; подошвы свит залегают ниже уреза воды в реках. Такие особен
ности характеризуют, например, Заборовское и Васильевско-Рачейско
поднятие Жигулевского вала, Карамышский прогиб саратовского прав
бережья Волги.

В районах *слабо активных* структур также наблюдаются гео
лого-геоморфологические показатели новейших тектонических движений
но выражены они менее четко. В частности, для этих структур типичны
незначительные (порядка 3—5 м) деформации высот речных террас и боле
равномерное распределение мощностей и литофаций аллювиальных сви
(Уметовское поднятие Сталинградской обл., Спицевская впадина Ставро
полья).

К числу *неактивных* структур были отнесены такие, в предела
которых отсутствуют отмеченные выше признаки новейшего тектоническог
поднятия или опускания (Садовская синклиналь Ергеней, Бурукшунска
синклиналь Ставрополья и др.).

Определенные закономерности наблюдаются в региональных изменения
новейшей тектонической активности локальных структур. Как видно н
схеме (рис. 1), активность этих структур повышается в южной части Став
ропольской плакантиклинали (Южно-Ставропольский вал), сводовой зон
погребенного герцинского кряжа Ергеней, центральной зоне Доно-Медведиц
кого вала, в пределах Карабулакского, Жигулевского * и Борлинског
валов. Наряду с этим выделяются районы слабой активности или неактивно
сти локальных структур — Керенско-Чембарский и Сурско-Мокшински
валы, Буинско-Корсунские, Гусихинско-Кикинские, Саратовские дисло
кации, локальные поднятия юго-восточного окончания Доно-Медведицког
вала ([7]) и северной части Ставропольской плакантиклинали.

Поскольку изученные локальные структуры осложняют перечисленные вы
ше более крупные тектонические поднятия — структуры II порядка ([1, 3] и др.)
то, очевидно, можно сделать вывод *о различном характер*
неотектоники этих поднятий или их отдельных частей. Различные тенден
ции новейших тектонических движений характеризуют также Манычски
Пензо-Муромский и другие крупные прогибы (см. врезку на рис. 1).

Для выяснения причин указанных особенностей неотектоники Поволжья
Ергеней и Ставрополья данные о новейших тектонических движения
структур сопоставлялись с результатами глубокого бурения и геофизиче
ских исследований. Оказалось, что районы повышенной активности локал
ных структур в общих чертах соответствуют погребенным сводам кристал
лического фундамента **; районы слабо активных и неактивных структур -
впадинам или склонам крупных выступов фундамента (активные структур
Жигулевского и Карабулакского валов — Средне-Волжскому своду фунда
мента, слабо активные и неактивные структуры Саратовских дислокаций -
Саратово-Рязанской впадине и др.). Большинство (75—80%) активных л
кальных поднятий имеет прямое (или близкое к нему) соотношение для ра
личных структурных этажей осадочного чехла, а многие (70—75%) слаб
активные и неактивные поднятия характеризуются резким смещением свод
или полной «инверсией» глубинных структур в плане (см. рис. 1).

Приведенные данные указывают на большую роль движений криста
лического фундамента в новейшем тектоническом развитии локальны
структур. Вместе с тем, та или иная степень новейшей тектонической акти

* Данные о новейших тектонических движениях структур района г. Вольска и Жиг
лей приведены по Г. В. Обединтовой ([5]).

** Исключая район Токмовского свода.

ти этих структур определяется также геологическим возрастом, глуби- залегания и местоположением более крупных структур (структур II ядка) осадочного чехла. Об этом, в частности, свидетельствует повыше- тектонической активности локальных структур в зоне мезокайнозойской пжской ([6]) синеклизы по сравнению с палеозойскими структурами Сурско- кшинских и Керенско-Чембарских дислокаций; слабая активность ло- ьных структур, осложняющих глубоко погруженные участки структур порядка (юго-восточное окончание Доно-Медведицкого вала и др.); цее повышение новейшей тектонической активности локальных структур вропольской плакантиклинали в направлении Кавказа.

Таким образом, на основании изложенного выше можно считать, что ейшие движения тектонических структур Поволжья, Ергеней и Ставро- ья характеризуются большой сложностью, тесно связаны с движениями исталлического фундамента, геологическим возрастом и глубинным стро- ем структур осадочного чехла. Эти обстоятельства необходимо учиты- ь при решении теоретических и практических (поиски локальных нефте- оносных структур) вопросов структурно-геологического анализа рассмат- ваемой территории. Результаты изучения неотектоники структур указы- от также на важную роль геоморфологического метода в подобных иссле- ваниях.

Институт географии
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. А. Косыгин, Основы тектоники нефтеносных областей, М., 1952. . А. Клубов, Ю. А. Мещеряков, Геол. нефти, № 8 (1957). [3] М. Ф. Мир- нк, А. А. Бакиров, XX Международный геол. конгр. Матер. по геолог. ти, 1 (1958). [4] Н. И. Николаев, Новейшая тектоника СССР, М.—Л., 9. [5] Г. В. Обедиентова, Новейшие тектонические движения и геоморфоло- еские условия Среднего Поволжья, М., 1957. [6] Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, . геол., № 1 (1946). [7] Я. Ш. Шафиро, Изв. АН СССР, сер. геол., № 10 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОЛОГИ

И. Д. ГОФШТЕЙН

О РАЗМАХЕ НОВЕЙШИХ ТЕКТОНИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЙ В ПРИДНЕСТРОВЬЕ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 10 I 1959)

Пересекая Подольское плато, Днестр течет в глубокой каньонообразн долине, выработанной рекой в результате поднятия окружающей местност Утвердилось мнение, что в этой части Приднестровья новейшие движен выражены наиболее резко. Высота 220 м рассматривается в литературе к максимальное значение амплитуды новейших колебаний в Приднестровье (

Исследованиями последних лет установлено, что наибольшая высота, которой зафиксирован древний аллювий Днестра, намного превосходит н званную цифру. Соответствующее место находится не в Подолии, а в Севе ной Буковине, где древние галечники наблюдались нами на высотах, дост гающих 335 м над уровнем Днестра.

Что же касается подольского отрезка долины, то собранные данн позволили установить здесь (между притоками Днестра, Быстрицей и Се том) следующий террасовый ряд (высота над уровнем реки):

1-я терраса	4—6 м	5-я терраса	70—80 м	
2-я »	10 м	6-я »	110—120 и до 170 м	в районе
3-я »	20 м	7-я »	140—160 и до 220 м	Чернелиц
4-я »	35—50 м			

Исходя из цели настоящего сообщения, мы ограничимся рассмотрени двух самых высоких террас.

Древнейшая терраса Днестра, следы которой сохранились в ряде ме возвышается над рекой нормально на 140—160 м. Близкие цифры (150 180 м) приводит Л. Лунгерсгаузен ([4]) для молдавской территории (расхо дения взглядов на место этой террасы в ряду других мы здесь не можем саться).

Уровни 6-й и 7-й террас на изучавшемся отрезке долины деформирован террасы испытали поднятие, максимум которого приходится на район Чер лиц (названо нами Чернелицким). Ю. Полянский ([6]) впервые разгранич здесь две высокие террасы: древнейшую (его 6-я терраса), сложенн «карпатской галькой», и другую (5-ю), заключающую уже подольские по ды, в частности характерный красный песчаник нижнего девона. По м нию этого автора, обе террасы испытали вполне одинаковую деформаци вызванную поднятием после отложения аллювия 5-й террасы.

По нашим наблюдениям вырисовывается несколько иная карти (рис. 1). Помимо общего поднятия поверхности, обусловившего врезан пра-Днестра в аллювий 7-й террасы и образование уступа, мы различа в том же промежутке времени самостоятельное поднятие, наложившее на первое в районе Чернелиц. На помещенном профиле видно, что разно высот обеих террас за пределами чернелицкого поднятия равна 10—20 а в его своде — 50 м. Но это не все. Новейшие движения в Приднестров необходимо рассматривать на фоне того переплетения разрывных нару ний, которое установлено на основании ряда исследований для всей п

карпатской окраины Русской платформы. Следует ожидать, что колебательные движения здесь проявляются в известной мере дифференцированно, в зависимости от деления фундамента на блоки. В полном согласии с такой концепцией находятся данные по гипсометрии террасовых отложений. По отметкам высоких террас отчетливо вырисовывается Чернелицкое поднятие, но между соседними отметками нередко наблюдаются скачки. Примеры такого рода относятся к своду поднятия, который, вероятно, осложнен разрывами.

На профиле (рис. 1) показаны два уровня 6-й террасы — выпуклый и ровный. Последний — это след, оставленный рекой уже после локального поднятия, он совпадает с первоначальным (не нарушенным) уровнем данной террасы. В какой-то период времени, когда за пределами Чернелицкого района поверхность находилась на постоянном уровне, здесь сперва произо-

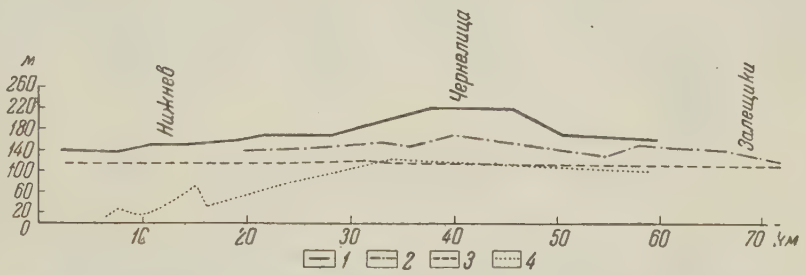


Рис. 1. Продольные профили высоких террас Днестра между Быстрицей и Серетом. *1*—7-я терраса, *2* и *3* — 6-я терраса, *4* — маркирующий горизонт верхнего мела

шло поднятие, а затем последовал период покоя. Выше и ниже Чернелицкого поднятия 6-я терраса наблюдается на высоте 110—120 м, которая принимается нами за нормальную. Очень близкие цифры находим у Л. Ф. Лунгерсгаузена (его 5-я терраса в нижнем течении Днестра — 110—130 м). Но для района Могилева Подольского терраса такого уровня не указана. При описании следующей по высоте террасы Могилевского Приднестровья (140—150 м) Р. Р. Выржиковский отметил, что в составе ее гальки содержится «красный слюдистый песчаник галицийского Old red ([1], стр. 127). Этот факт имеет большое значение. Он исключает параллель между этой террасой и нашей 7-й, несмотря на их близкие отметки. Вместе с тем, становится понятным отсутствие террасы на высоте 110—120 м и неожиданное появление террасы на высоте 175—200 м. Очевидно, террасу на уровне 140—150 м, в аллювии которой содержится девонский песчаник, следует сопоставить с нашей 6-й, допустив, что последняя у Могилева Подольского приподнята на 30 м. Терраса же, наблюдавшаяся Р. Р. Выржиковским на уровне 175—200 м, соответствует в этом случае нашей 7-й.

Таким образом, мы приходим к выводу о наличии поднятия в районе Могилева Подольского, совпадающего по времени с Чернелицким поднятием. Приняв такое объяснение могилевских террас, констатируем полное согласие авторов в отношении высоты 7-й террасы.

Вопрос о времени описанных поднятий решается исходя из имеющихся данных о возрасте высоких террас Днестра. По находкам фауны, сделанным в Молдавии, возраст 7-й террасы надежно определяется как самый конец плиоцена ([7]), а возраст 6-й — как древнечетвертичный. Эти данные позволяют отнести первые движения, вызвавшие деформацию самых высоких террас Днестра, к началу четвертичного периода.

В региональном плане эоплейстоценовое Чернелицкое поднятие прекрасно увязывается с тектонической линией Бердо — Нароль В. Тэссейра, с которой в другом месте также совпадают молодые нарушения ([2]). Геофизические исследования подтвердили прохождение этой линии от Чернелицкого поднятия к северо-западу ([3]).

Возвращаясь к Северной Буковине, надо указать, что линия Бердо — Нароль на юго-востоке доводилась ее автором до г. Бердо, к северу от которой древний аллювий Днестра покоится на максимальных высотах. Несмотря на это, нет данных, которые позволили бы непосредственно связать тектонику районов Бердо и Чернелицы.

На рис. 2 изображен поперечный профиль долины Днестра в месте наибольшего сближения Днестра и Прута. Видна ровная поверхность террасы высотой 90—105 м. Ширина ее равна нескольким километрам, валунно-галечный аллювий покрывает большое пространство. Сопоставление убеждает, что это — 5-я терраса Днестра, здесь поднятая на 20—30 м. Она круто обрывается к реке на всю свою высоту. Профиль, между прочим, показывает,

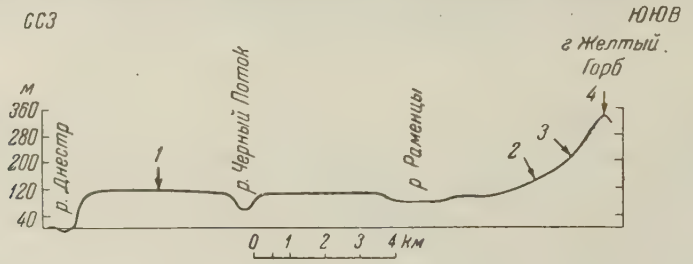


Рис. 2. Поперечный профиль долины Днестра по линии Доброновцы — Митковцы. *1*—5-я терраса, *2* и *3* — ступени 6-й террасы, *4*—7-я терраса

что Днестр относительно свободно меандрировал в период отложения аллювия 5-й террасы (миндель) и что только после ее оформления длина приобрела каньонообразный вид.

На склоне долины, в районе сел Вербовцы, Боянчук и Доброновцы, сохранились остатки по меньшей мере двух старших террас (на уровнях 150 и 225 м) в виде покрова зеленоватой глины с гравием, который, устилая склон, маскирует коренные выходы аллювия. Среди гравия и гальки встречается красный песчаник подольского девона. Это обстоятельство позволяет считать, что указанные уровни соответствуют двум ступеням 6-й террасы, от которой сохранился лишь тыловой участок.

Южнее Доброновцев древний аллювий покрывает высшую точку рельефа (г. Желтый Горб) двухметровым слоем охристо-желтого песка с галькой и мелкими валунами исключительно карпатского происхождения. Эти древнейшие речные накопления мы относим к 7-й террасе Днестра. Они лежат на высоте 335 м над рекой и удалены от нее на 7,5 км. Н. С. Пастухов еще в 1949 г. наблюдал здесь древний аллювий, но не придал этому особого значения.

Следует подчеркнуть различие между описанными древними галечниками, которые теснейшим образом связаны с морфологией днестровской долины, и покровными галечниками Предкарпатья. Последние являются отложением карпатских притоков Днестра, и их высокое гипсометрическое положение есть следствие главным образом позднейшего воздымания предгорья.

Максимальное поднятие уровней 6-й и 7-й террас Днестра приурочено к северному краю резко очерченной возвышенности, образующей водораздел Днестра и Прута. Ее относительная высота — более 200 м, высшая точка — г. Бердо (515 м). Эта возвышенность, занимающая обособленное положение, в свете изложенных данных должна иметь несомненно тектоническое происхождение и молодой, древнечетвертичный, возраст.

Подводя итог сказанному, можно наметить ряд важнейших стадий восходящего движения земной коры в Буковинском Приднестровье: поднятие на 110 м в самом начале четвертичного периода (образование уступа 7-й тер

асы); поднятие на 125 м (образование уступа 6-й террасы), распадающееся а две самостоятельные подвижки (75 и 50 м); поднятие порядка 50—60 м бразование уступа 5-й террасы).

Размах местного поднятия, выразившегося в нарушении уровня террас Днестра, с начала четвертичного периода и поныне составляет 335 м, из которых около 300 м приходится на эоплейстоцен и почти в десять раз меньше — на остальное прошедшее время.

Институт геологии полезных ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
8 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Р. Выржиковский, Геологическая карта Украины, К., 1933. [2] И. Д. Гофштейн, Докл. АН УССР, 6 (1958). [3] В. И. Клушин, Пробл. пром. нефтеносн. и газоносн. западн. обл. УССР, 3, 1955. [4] Л. Лунгерсгаузен, ДАН, 19, 4 (1938). [5] Н. И. Николаев. Новейшая тектоника СССР, М., 1949. [6] Ю. Поянский, Подольские этюды, Львов, 1929; А. Г. Эберзин, ДАН, 108, 4 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. И. СМИРНОВ и Т. Я. ГОНЧАРОВА

О РУДНЫХ ГАЛЬКАХ В ПОРОДАХ КРОВЛИ УРУПСКОГО МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ

Урупское медно-колчеданное месторождение располагается в северо-западной части Передового хребта Большого Кавказа, в верховьях р. Уруп — левого притока р. Кубани.

Месторождение приурочено к осадочно-вулканогенным отложениям, превращенным под действием регионального метаморфизма в зеленокаменные породы. Вследствие сильного метаморфизма пород и отсутствия в них фауны вопрос о геологическом возрасте зеленокаменной толщи до сих пор остается до конца не выясненным; предположительно рудовмещающий комплекс относится к среднему девону; возможно, он более древний.

Рудная залежь представлена согласным с вмещающими породами пологим пластообразным телом массивных медно-колчеданных руд, имеющим резкие четкие контакты и расположенным в основании туфов среднего состава, покоящихся на кварцевых альбитофирах. Рудное тело претерпело вместе с вмещающими породами интенсивный метаморфизм.

Кварцевые альбитофиры слагают лежачий бок рудного тела; мощность их достигает 100—130 м, но уменьшается к периферии до 40 м.

Надрудные породы висячего бока относятся к туфам среднего состава, характеризуются неоднородным строением и различной величиной обломков. Крупнообломочные разности, обычно небольшой мощности, постепенно переходят в мелкообломочные туфы, туффиты, переслаивающиеся с кремнистыми и филлитовидными сланцами. Мощность туфов среднего состава непостоянная, изменяется от 350—380 м в центральном участке до 450—500 м на восточном фланге месторождения.

Буровыми скважинами в породах кровли в 65—90 м выше рудного тела, среди более крупнообломочных разностей туфов, обнаружены обломки колчеданных руд. Эти обломки располагаются в виде одиночных редко разбросанных кусков или группируются по несколько кусочков обычно различного размера. Более крупные обломки сопровождаются мелкими. Обломки иногда угловатые, неправильной формы, чаще округлые линзовидные с резкими границами. Располагаются они согласно с рассланцеванием и слоистостью вмещающих пород. Средние размеры обломков 1—2 см; редко встречаются более крупные обломки — 2—3 см в поперечнике до 4—6 см по длинной оси.

Микроскопическое исследование показывает, что границы обломков резкие и довольно правильные за исключением мест пересечения плоскостей сланцеватости. Здесь иногда наблюдаются незначительные заливы, затеки и очень тонкие апофизочки рудного вещества вдоль сланцеватости, возникшие в результате совместного метаморфизма вмещающих пород и рудных обломков. Дальше всего отжимаются легко подвижные, пластичные минералы, к которым относятся халькопирит и борнит.

По составу обломки разделяются на серно-колчеданные, сложенные пиритом, и медно-колчеданные, в которых кроме пирита в небольшом количестве присутствуют халькопирит, борнит и блеклая руда. Минералогический состав обломков абсолютно аналогичен урупским рудам.

Пирит является главным рудным минералом, значительно преобладает всеми другими минералами, составляя до 90—95% объема обломков. на пирита то очень мелкие (0,05—0,1 мм), то более крупные (0,5—1,0 мм), азуют гранобластовые или порфиробластовые агрегаты; нередко наблю-тся идиоморфные кристаллы пирита кубической формы. При травле-в зернах пирита совершенно не выявляются зоны роста, а устанавли-тся агрегатное строение их или появляются тонкие сближенные трещин-ориентированные согласно с рассланцеванием породы.

Халькопирит в тесной ассоциации с борнитом и блеклой рудой часто полагается вблизи границ обломков, иногда проникая на 1—2 мм по нцеватости вмещающих пород. Указанные минералы образуют ксено-фные, неправильной формы выделения размером до 1,0 мм или распо-аются между зернами пирита. В халькопирите при травлении выяв-тся редкие простые двойники. Наблюдается тонкое прорастание бор-а халькопиритом с образованием графической структуры. Таким обра-отсутствие зон роста в зернах пирита, исключительная чистота их (не анавливается никаких примесей, включений), развитие густой сети ких сближенных трещинок, ориентированных в зернах пирита согласно ссланцеванием вмещающих пород, а также наличие простых двойников алькопирите и графических прорастаний его с борнитом свидетельствуют начительном метаморфизме и перекристаллизации рудных обломков. 3 расположении зерен пирита внутри обломков не устанавливается ни-ой закономерности подобно концентрической зональности или ради-но-лучистого размещения, которые могли бы свидетельствовать о мине-изации на месте. В случае образования полосок, цепочек пирита наблю-ся отчетливое обрывание их у границ обломков. Крупные кристаллы ита срезаются границами обломков.

Образование руды, давшей описываемые обломки, до формирования каногенно-обломочных толщ подтверждается также отсутствием рудной апленности и гидротермальных изменений в породах около рудных мков.

Наличие наряду с окатанными линзовидными обломками угловатых ков и отсутствие лимонитовой корки на поверхности обломков свидетель-ют о быстром переносе их на сравнительно небольшие расстояния.

Рудные гальки в районах колчеданного оруденения известны на Сред-Урале, Малом Кавказе и в Закавказье. В. П. Логиновым [3], М. А. Каш-и В. И. Алиевым [2], Г. С. Дзоценидзе [1] обстоятельно описаны рудные ьки, обнаруженные ими в конгломератах, несогласно перекрывающих носные осадочно-вулканогенные толщи. Указанные гальки имеют много их черт с урупскими обломками: все они небольшого размера, слабо таны, имеют состав и структурно-текстурные признаки, аналогичные тветствующим рудным телам.

Все упомянутые выше исследователи считают, что рудные обломки и ьки, находящиеся в породах кровли колчеданных рудных тел, свиде-ьствуют о частичном разрушении рудных залежей в период накопле-пород висячего бока и, таким образом, совершенно определенно сируют время оруденения.

Нахождение рудных кусков в обломочно-туфогенном материале пород вли Урупского месторождения также должно приниматься в расчет трактовке времени и условий его образования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Дзоценидзе, Матер. ко II Всесоюзн. петроград. совещанию. Изд. АН СР, Ташкент, 1958. [2] М. А. Кашкай, В. И. Алиев. Изв. АН АзербССР, (1957). [3] В. П. Логинов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОЛОГ

Член-корреспондент АН СССР И. Е. СТАРИК, М. Г. РАВИЧ,
А. Я. КРЫЛОВ и Ю. И. СИЛИН

ОБ АБСОЛЮТНОМ ВОЗРАСТЕ ПОРОД ВОСТОЧНО-АНТАРКТИЧЕСК ПЛАТФОРМЫ

Настоящая статья посвящена рассмотрению первых результатов оп деления абсолютного возраста преимущественно докембрийских пор Восточной Антарктиды. Нами использованы коллекции, собранные Сов ской антарктической экспедицией в 1956—1958 гг. Эти исследования сили рекогносцировочный характер и охватили значительную часть по режья Восточной Антарктиды, простирающуюся почти на 5000 км (

Вся обследованная территория является частью Восточно-Антаркти ской платформы, имеющей трехъярусное строение и во многом аналогич другим гондванским платформам. Нижний структурный ярус сложен р нообразными гнейсами и кристаллическими сланцами, среди котор весьма распространены мигматиты и тела гранитоидов ультраметамор ческого генезиса. Более молодыми являются редкие интрузии субщелочн биотит-роговообманковых гранитоидов.

Средний структурный ярус сложен хлорито-эпидотовыми сланцами филлитами зеленосланцевой фации метаморфизма, а также в разной с пени метаморфизованными песчаниками и конгломератами с горизонта известняков и известковистых сланцев. Среди отложений этого яруса, видимому, встречаются лишь субщелочные интрузии биотит-роговообм ковых гранитоидов. Наконец, верхний структурный ярус сложен кон нентальными, преимущественно терригенными осадками с преобладан разнообразных песчаников, а также вулканогенных пород, залегающ почти горизонтально на складчатом основании двух нижних ярусов. осадочно-вулканогенная толща, известная под названием серии Бик заключает отложения от девона до триаса. Мезозойские отложения в р делах Восточно-Антарктической платформы пока не обнаружены. Кай зойские отложения представлены лишь покровами основных эффузи среди которых преобладают лейцитовые базальты.

Первые сорок определений абсолютного возраста пород Восточ Антарктиды, произведенные нами аргоновым методом, позволяют уточн геологические представления о строении Антарктической платформы. которые результаты оказались неожиданными, и их геологическая ин претация представляет серьезные трудности (табл. 1).

Наиболее древний возраст, 1020—1270 млн. лет, получен пока для род оазисов Лангенесет, Грирсон, Бангера и Обручева, а именно для ле кратовых гранитов и пегматитов, являющихся жильным материалом мальных мигматитов или образующих самостоятельные жилы, рассекающ гнейсы. Характерно, что абсолютный возраст слабо мигматизированн наиболее распространенных в оазисе Бангера и других районах крис лического цоколя платформы биотит-гиперстеновых гнейсов также ко лется в пределах 940—1050 млн. лет. Вместе с тем, в ряде районов, и в бенности в оазисе Бангера, имеются так называемые полимигматиты, солютный возраст которых составляет 700—730 млн. лет. Это означает,

Таблица 1

	Место взятия пробы	Порода	K, %	[Ar], $см^3/г \cdot 10^{-5}$	T, млн. лет
	г. Гаусс	Базальт	9,55	0,8	20
*	г. Обручева	Габбро-долерит	0,78	0,55	170
*	Оо. Спутники	Биотит-роговообманковый гранит	2,70	3,62	305
*	Зал. Ренник	Биотитовый гранит	1,17	1,61	315
	Мирный, о. Строителей	Жильный амфиболовый гранит	2,85	5,87	450
	Мирный, о. Хасуэл	Чарнокит	4,44	9,2	455
	Зал. Эйнсворт	Порфиробластический гранит	2,68	5,47	450
		Ксенолит из порфиробластического гранита	1,56	3,19	450
		Ксенолит из порфиробластического гранита	3,63	7,47	450
	О. Дейвид	Пегматоидный гранит	3,65	9,02	525
		Порфиробластический гранит	4,76	9,35	430
	Возв. Вильсон	Жильный мусковитовый гранит	4,00	8,36	460
	г. Берга	Кварц-альбитовая жила	0,96	1,94	450
	Оазис Обручева	Аплитовидный гранит	2,82	6,77	515
	Оазис Бангера	Валун рапакиви	3,79	14,5	760
		Чарнокит	2,41	8,3	700
		Мигматит	0,99	3,6	730
		Мигматит	4,46	16,20	730
		Мигматит	3,42	11,6	700
		Пегматит	4,44	15,5	705
**	Оазис Грирсон	Чарнокит	3,16	12,6	780
	Зал. Генри	Чарнокит	3,13	10,06	660
	Зал. Генри	Чарнокит	3,77	13,2	720
	Оазис Обручева	Лейкогранит из мигматита	2,14	12,64	1070
**	Оазис Лангенесет	Лейкократовый гранит	5,31	31,6	1070
**		Пегматит	2,02	15,1	1270
**	Оазис Грирсон	Лейкогранит	4,21	23,12	1020
	Скалы Альбова	Пегматоидный гранит	4,04	22,0	1020
	Ледник Зыкова	Слюдистый филлит	3,89	7,14	410
		Слюдистый микросланец	3,18	5,76	400
	г. Берга	Слюдистый филлит	4,18	9,60	500
	Мирный, скала Моренная	Пироксен-плагиоклазовый сланец (ксенолит в чарноките)	1,09	2,21	440
		Пироксен-плагиоклазовый сланец (ксенолит в чарноките)	2,49	4,94	430
	Возв. Вильсон	Биотитовый гнейс	1,72	3,52	445
		Биотитовый гнейс	3,69	7,06	425
	Зал. Эйнсворт	Биотитовый гнейс	3,76	8,50	485
		Биотитовый гнейс	2,92	5,97	445
	г. Страткона	Биотитовый сланец	4,41	21,5	925
	Оазис Бангера	Биотит-пироксеновый гнейс	1,72	8,6	950
		Биотит-пироксеновый гнейс	5,42	27,3	940

Примечание. Одной звездочкой отмечены образцы Л. В. Климова, двумя — зцы Д. С. Соловьева, тремя — образцы П. С. Воронова; образцы М. Г. Равича индекса.

дует выделять два этапа мигматизации: а) ранний, произошедший свыше) млн. лет назад, и б) поздний — свыше 700 млн. лет. Таким обра- мигматизация древнейших толщ Восточной Антарктиды укладывается а в пределы протерозоя.

Исключением из преобладающих значений возраста гнейсов и кристал- еских сланцев является пачка гнейсов в районе залива Эйнсворта и ышенности Вильсон, где слабо мигматизированные биотитовые гнейсы от абсолютный возраст в 425—485 млн. лет, что почти совпадает с воз- ом развитых в тех же районах порфиробластических гранитов. Возмо-

жно, что возраст гнейсов обусловлен сильным контактово-метасоматическ воздействием указанных выше гранитоидов.

Возраст зеленых сланцев и слюдистых филлитов, преимущественно сл гающих средний структурный ярус Восточно-Антарктической платформ колеблется в пределах 400—500 млн. лет, что отвечает синию и низам ке брия и согласуется с геологическим положением этой формации. Пример такой же абсолютный возраст (430—525 млн. лет) имеют порфиробластич ские граниты, облика рапакиви, встреченные в районе залива Эйнсвор на самом востоке обследованного района и на о. Дейвида, вблизи оази Бангера.

Самыми молодыми гранитоидами являются субщелочные биотит-рогов обманковые разновидности, абсолютный возраст которых составляет 305 315 млн. лет, в связи с чем их можно считать каледонскими.

Довольно хорошо согласуется с геологическим положением абсолютны возраст габбро-долерита из пластовой интрузии среди отложений сер Бикон, равной 170 млн. лет (нижний триас). То же самое можно сказа о третичном лейцитовом базальте с г. Гаусс, возраст которого пример равен 20 млн. лет.

В целом определения абсолютного возраста горных пород Восточн Антарктической платформы подтверждают наше предположение о трех ярусном ее строении. Вместе с тем, по данным абсолютного возраста, криста лический фундамент платформы можно считать протерозойским.

Все приведенные выше соображения, как и сами значения абсолютно возраста, следует считать предварительными. Мы производили определен возраста только аргоновым методом по породе.

Для расчета использовалась старая константа Э. К. Герлинга $\lambda_k = 6{,}02 \cdot 10^{-11}$ год$^{-1}$, применяемая у нас в Советском Союзе.

Вероятно, приведенные нами значения возраста несколько занижен Изучение возраста метаморфических комплексов всегда затруднено н ложенными процессами. Однако получение устойчивых значений для м таморфических пород на обширной территории ([3]) позволяет предполага что общий порядок величин определенных возрастов этих пород, вероятн близок к истинному.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Поступило
19 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Д. Климов, Д. С. Соловьев, Бюлл. Антарктической экспедиции, № (1958). [2] М. Г. Равич, П. С. Воронов, Советская геология, № 2 (19 [3] А. Я. Крылов, Ю. И. Силин, ДАН, **122**, 889 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Л. П. ХРЯНИНА

ТРАППЫ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ИНТРУЗИЙ НА р. БАХТЕ И В НИЗОВЬЯХ ПОДКАМЕННОЙ ТУНГУСКИ (ЗАПАДНАЯ ЧАСТЬ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 13 I 1959)

Автор настоящей статьи несколько лет участвовал в геологических ра-тах в районе верхнего и среднего течения Бахты и низовий Подкаменной унгуски и имел возможность наблюдать некоторые примеры проявления ифференциации, представляющие известный интерес.

Район расположен в зоне глубинных разломов, окаймляющих с запада унгусскую синеклизу, и отличается особенно интенсивным развитием изъюнктивных нарушений и разнообразных траповых интрузий.

По сравнению с общей схемой развития траппового цикла ([5]), в районе ахты — Подкаменной Тунгуски имеются вариации в характере проявле-ия отдельных его фаз (табл. 1). Траппы дотуфовой фазы здесь не установ-ены. Туфовая и интрузивная фазы проявлены сравнительно слабо, туфы виде сплошного горизонта появляются лишь к северо-востоку от р. Бахты. авовая толща отсутствует, и определить точно ее аналоги затруднительно.

Послелавовая интрузивная фаза исключительно развита. Описанию бразований этой фазы и посвящена в основном настоящая статья. Интру-ии поздней (после T_1) фазы очень редки.

Послелавовая фаза разделяется на две подфазы. Первая — подфаза едифференцированных интрузий ([5]) — представлена преимущественно иллами траппов ангарского типа, содержащих кварц и микропегматит В. С. Соболев), почти недифференцированных и слабо воздействующих а вмещающие породы.

Подфаза дифференцированных интрузий, вообще говоря, относительно едких среди траппов Сибири, в нашем районе проявлена интенсивно и есьма неравномерно. В ряде пунктов достаточно четко выявляется при-роченность траппов этой подфазы к участкам с особенно интенсивным азвитием разрывных нарушений (зонам или участкам дробления), выде-енным впервые Н. В. Дреновым. Участки дробления тяготеют к границам рупных тектонических структур.

Район нижнего течения Подкаменной Тунгуски и р. Кондромо пред-тавляет один из характерных участков дробления, с многочисленными азрывными нарушениями различной длины и простирания, часто запол-енными траповой магмой.

Секущие интрузии сложены большей частью долеритами. В узлах пе-есечения даек, в отдельных дайках мощностью до 300 м или в виде пласто-ых интрузий наблюдаются магнетитовые габбро-долериты, которые яв-яются более поздними и часто сопровождаются метасоматическими маг-етитовыми залежами у контактов. Кроме того, здесь встречены секущие ела троктолитовых долеритов, лейкократовых долеритов, довольно своеоб-азного лейкократового магнетитового долерит-пегматита с магнетито-ыми прожилками и пироксеновые гранофиры в виде шлиров и жил в до-еритах.

Таблица 1

Схема развития траппового цикла для бассейна р. Бахты и низовий Подкаменной Тунгуски

Эпоха	Фазы	Подфазы	Типичные формы проявления	Типичные породы	Распространение	Гидротермальна деятельность, контакты
После T_1(?)	V — поздняя		Тонкие дайки, силлы	Долериты, долеритовые порфириты	Редки	Контактовые изменения слаб
T_1	IV — послелавовая интрузивная фаза	Дифференцированные интрузии	Пластообразные, дайкообразные, кольцевые, штокообразные интрузии Туфовые некки (?)	Долериты, троктолитовые и магнетитовые долериты, лейкодолериты, гранофиры, тешениты и др. Туфы	Известны в различных частях района	Контактовые менения интенс ны. Скарны, ма нетитовые и пол металлические р ды Туфовые некк иногда скарнир ваны и сопрово даются магнети вым оруденение
		Недифференцированные интрузии	Пластовые интрузии, реже — дайки	Долериты с кварцем (траппы ангарского типа)	Повсеместно для района Бахты—Подкаменной Тунгуски	Контактовые менения слабы
	II, III — туфовая и лавовая фазы		Туфогенная толща, пластовые и секущие интрузии	Туфы, долериты Размыв	Сплошное распространение к северо-востоку от верховий Бахты	Контактовые менения у интр зий слабы
P_2	I — туфовая интрузивная фаза		Прослои туфов, интрузии	Туфы, долериты	Очень редки	В районе не установлена

Долериты даек подобны ангарским траппам других частей район Троктолитовые долериты, в отличие от троктолитов силлов, содержат рог вую обманку, иногда — биотит и микропегматит. Магнетитовые габбр долериты содержат до 20—30% титано-магнетита, который выделяет начиная с самых ранних стадий кристаллизации до гидротермальной ст дии, представленной прожилками магнетита и метасоматическими зал жами у контактов.

Лейкократовые долериты представляют собой породы с большим к личеством плагиоклаза и микропегматитового мезостазиса. Пироксен иног окаймляется эгирин-диопсидом. Эги породы близки к кварцевым щелочны габбро Аламджахской интрузии ([4]).

Пироксеновые гранофиры состоят из преобладающего микропегматит плагиоклаза крупных игольчатых кристаллов амфиболизированного п роксена, биотита и редких зерен рудного минерала. По составу и структу они аналогичны прикровлевым гибридным гранофирам некоторых пласт образных интрузий ([9]) и оказываются иногда несколько пересыщенны глиноземом.

Ряд пород: оливиновые долериты — магнетитовые габбро-долерит (тип феррогаббро) — лейкократовые долериты — пироксеновые гранофир может быть сопоставлен с рядом горизонтов дифференцированных пла тообразных интрузий, известных в Сибири и Гренландии и расслоенны при кристаллизационной дифференциации. Появление подобного ряда да

сопровождающими их гидротермальными образованиями (магнетит) свительствует о том, что в районе Кондромо на глубине существовало магтическое тело, подвергавшееся кристаллизационной дифференциации, дайки района Кондромо являются его апофизами. Дифференциация в аге приводит к сильному обогащению поздних образований железом, при этом породы остаются насыщенными кремнекислотой.

Мы вполне отдаем себе отчет в том, что соотношения, вероятно, более ожны, и плутонические тела магмы в районе могли возникать неоднократно, но правильность нашей схемы для данного комплекса пород подтверждается геологическими, петрографическими и петрохимическими нными.

Некоторые примеры дифференцированных интрузий наблюдались нами районе среднего течения р. Бахты. Как показали съемочные работы, есь, как и на Кондромо, имеются многочисленные разрывы. Однако нарушения относительно редко заполнены дайками, и чаще они на местности ражаются как линейно вытянутые зоны измененных осадочных пород.

Секущие интрузии на Бахте большей частью сложены долеритами пойлофитовой, реже пегматоидной структуры. Кроме интрузивных пород, есь наблюдаются нижнетриасовые основные туфы, образующие ряд изогричных участков от 80 м до 2 км в поперечнике и окруженные породами она и перми. В некоторых случаях (Комдальское и Суринг даконское гнетитовые месторождения) горными работами доказано, что туфы эти полняют вулканические некки.

Туфы пронизаны многочисленными ветвящимися дайками долеритов штокообразными интрузиями субщелочных пород, сопровождаемых инсивной минерализацией, в частности магнетитовой. Магнетит дает иногда крупные скопления (например, месторождение Суринг дакон, главная ла которого имеет мощность 30—40 м при длине около 2 км).

Субщелочные интрузии, залегающие в туфах, подробно описаны нами другой работе ([10]), что позволяет не останавливаться на их характеристике. Отметим лишь, что они имеют многие признаки гибридных пород. есь установлены внедрившиеся друг за другом безоливиновые долериты, льцимовые долериты, тешениты и магнетитовые щелочные долериты, торые составляют ряд пород с растущим содержанием железа и натрия и степенным обеднением SiO_2 и MgO. Самый поздний член ряда — магнетитовый щелочной долерит — содержит 23% окислов железа, 7% Na_2O и 0,09% K_2O) и 44,90% SiO_2. Появление гидротермальных магнетитовых ц, связанных с субщелочными дифференциатами, показывает, что железо капливается не только в магматическую, но и в гидротермальную стадию.

Таким образом, в различных частях описываемого района устанавливается несколько разный ход дифференциации: в низовьях р. Кондромо а приводит к железистым породам, насыщенным кремнекислотой. В бассейне р. Бахты поздние дифференциаты — щелочные породы, обогащенные железом, но резко недосыщенные кремнекислотой. В районе р. Столбовой — Кочумдека, по данным геолого-съемочных работ, происходит довольно умеренное обогащение поздних дифференциатов железом, зато льное обогащение кремнекислотой (до 67% SiO_2).

Из изложенного выше видно, что различия состава могут быть обусловлены своеобразием дифференциации локальных магматических тел (или гов). Нами выделены комплексы дифференциатов, соответствующие ределенным очагам (район Кондромо — Подкаменной, район р. Бахты, йон р. Столбовой — Кочумдека). Возрастные взаимоотношения этих иплексов в настоящее время неясны. Поскольку с гидротермальными дифференциатами этих очагов связаны магнетитовые месторождения, обнажение явлений дифференциации подобного рода имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Если рассматривать только месторождения Ангаро-Илимского типа, занные со скарноидами (в районе Бахты к ним относятся открытые ав-

тором месторождения Комдал и Суринг дакон), то для них отмечается сл дующее: 1) группы месторождений расположены на стыках крупных стру тур ([1]), но в то же время нигде нет доказательств связи отдельных мест рождений с конкретными глубинными разломами; 2) нигде не обнаруж вается генетическая связь месторождений с выходящими в районе интру зиями обычных траппов; 3) зоны скарноидов и связанное с ними магнет товое оруденение, как правило, приурочены к туфовым неккам (мест рождения Ангаро-Илимского района, Комдал и Суринг дакон в бассейн Бахты, ур. Кривляки, на Подкаменной Тунгуске ([6]), ряд точек в ба сейне Вилюя); 4) иногда к туфовым неккам приурочены интрузии су щелочных траппов; таковы, например, тешениты г. Туой-Хая на р. Чон в бассейне Вилюя, интрузии района среднего течения р. Бахты (см. выше

Как уже говорилось, в бассейне р. Бахты видно, что субщелочны траппы и магнетитовое оруденение имеют общий источник, т. е. являют продуктами дифференциации одного магматического очага. Общность ма матического источника руды и субщелочных пород с туфами вмещающи некков в настоящее время не доказана, но столь устойчивая ассоциаци вряд ли может быть случайной.

Месторождения района р. Бахты аналогичны месторождениям Ангар Илимского района. Связь тех и других с трапповой формацией, сходств их структурной позиции, состава и строения позволяют предполагат что они близки и по генезису, т. е. появление их обусловлено глубинно дифференциацией локальных магматических тел (давшей на Бахте субще лочные породы).

Резюмируя, можно сказать, что в пределах Сибирской трапповой област к настоящему времени известен ряд гипабиссальных дифференцированны интрузий ([2–4], [9]) и др.). Происхождение описанных выше серий поро в различных участках района Бахты — Подкаменной Тунгуски «може быть связано с явлениями дифференциации трапповой магмы, происходи шими на более глубоких уровнях» ([3]) и давшими не только разнообра ного состава секущие интрузии, но и связанные с ними железные руды.

Положение групп железорудных месторождений на стыках крупны структур обусловлено, очевидно, образованием магматических камер побли зости от глубинных разломов (вдоль слоистости или межформацио ных поверхностей толщ осадочного чехла платформы, а также вдоль фле сурных поверхностей скалывания — скольжения кристаллического фу дамента ([8])).

Таким образом, причиной появления уникальной железорудной пр винции Сибири является дифференциация крупных масс трапповой магм на глубине. Причины своеобразия направления дифференциации предсто еще выяснить.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Гоньшакова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8 (1958). [2] М. Н. Годлевски Горн. журн., № 6 (1958). [3] А. П. Лебедев, Изв. АН СССР, № 3 (1957) [4] В. Л. Масайтис, Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер. **22** (1958). [5] С. В. Обруче М. Л. Лурье, ВСЕГЕИ, сборн., 7 (1955). [6] П. Е. Оффман, Автореферат док диссертации ОГГН АН СССР. [7] Н. В. Павлов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, (195 [8] А. А. Полканов, Вопр. геол. Азии, **1**, 1955. [9] М. Г. Равич, Л. В. Чайк Изв. АН СССР, № 1 (1956). [10] Л. П. Хрянина, Тр. ИГЕМ, сб. 29, 1959 г.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

Х. С. МАМЕДОВ, Р. Ф. КЛЕВЦОВА и академик Н. В. БЕЛОВ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ГИДРАТА ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

$TSH = 6CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O = Ca_6[Si_2O_7](OH)_6 = Ca_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$

Расшифровка ([1]) структуры куспидина $Ca_4[Si_2O_7](F,OH)_2$ непосредственно вслед за структурой ([2]) тиллеита $Ca_5[Si_2O_7](CO_3)_2 = Ca_4[Si_2O_7]CO_3 \cdot CaCO_3$ оказалась существенным предварительным шагом к расшифровке ряда Ca-силикатов и прежде всего волластонита и ксонотлита ([3]).

В куспидине и тиллеите впервые отчетливо проявилась основная особенность Ca-силикатов по сравнению со значительно ранее изученными (в структурном отношении) Mg(Fe), Al-силикатами: ту роль, которую в последних играют тетраэдры $[SiO_4]$, в Ca-силикатах играют диортогруппы $[Si_2O_7]$. Причины чисто геометрические. Ребра $[SiO_4]$-тетраэдров (2,7—2,8 Å) соизмеримы с ребрами Mg, Fe, Al-октаэдров, но не соизмеримы с ребрами Ca-октаэдров (3,6—3,7 Å). С последними соизмеримы высоты диортогрупп $[Si_2O_7]$, и это делает почти обязательным вхождение последних в Ca-силикаты либо одиночками, либо (четко выделяющимися) звеньями в более сложных кремнекислородных радикалах (волластонит, ксонотлит, апофиллит, полевые шпаты).

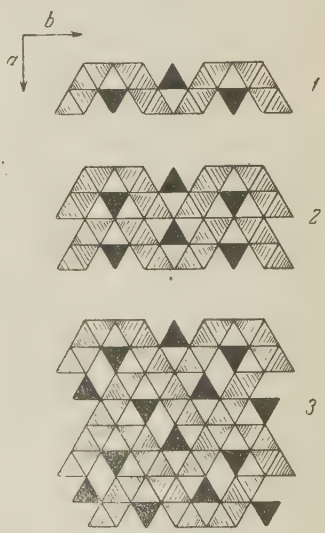


Рис. 1. Структура куспидина $Ca_4[Si_2O_7](F,OH)_2$. *1* — (тиллеитовая) лента с указанной формулой, конденсация которой дает куспидин; *2* — простейший вариант куспидиновой структуры, *3* — реальный вариант

Некоторая неуклюжесть групп $[Si_2O_7]$, наличие в них лишь одного направления с указанным размером 3,7 Å (высота группы) существенно ограничивают разнообразие мотивов, в составе которых группа $[Si_2O_7]$ появляется в Ca-силикатах. Так, в обоих Ca-силикатах, фигурирующих в первых строках этой статьи, характерно выступает в роли минералогического радикала «тиллеитовая лента». В проекции (рис. 1, *1*) мы видим, что ее повторяющийся инкремент, волну, составляют четыре Ca-октаэдра и два Si-тетраэдра. Каждый Ca-октаэдр является на рис. 1, *1* торцом бесконечной колонки Ca-октаэдров, поставленных на ребра, которыми Ca-октаэдры соединяются между собой сверху и снизу. Что касается Si-тетраэдров, то они соединены парами в диортогруппы $[Si_2O_7]$, которые тем самым приобретают вид тригональной призмы из 6 атомов O, в которой заключена группа Si — O — Si. Эти призмы вписаны в более широкие и бесконечные правильные пустые тригональные каналы, со стенками — двойными лентами из Ca-колонок так, что каждое ребро призмы является одновременно ребром трех соседних Ca-октаэдров. При этом, однако, вдоль оси канала слой Ca-окта-

эдров с зажатой группой $[Si_2O_7]$ чередуется со слоем Ca-октаэдров б группы $[Si_2O_7]$.

Как видно из рис. 1, *1*, звено тиллеитовой ленты, занимающее д этажа вдоль оси *a*, составлено восемью Ca-октаэдрами и двумя группам $[Si_2O_7]$. Входящих в формулу $Ca_8[Si_2O_7]_2$ 14 атомов O из двух групп $[Si_2O$ оказывается недостаточно для балансирования зарядов катионов, что ко пенсируется добавочными (по В. С. Соболеву (5)) анионами (F, OH) в стру туре куспидина, целиком составленной из тиллеитовых лент с простейше формулой

$$Ca_8[Si_2O_7]_2(F, OH)_4 = 2Ca_4[Si_2O_7](F, OH)_2.$$

Из двух наиболее простых геометрических решений для такой формул (рис. 1, *2* и *3*) в природе осуществлен второй вариант, при котором звен из Ca-октаэдров одной тиллеитовой ленты, продолжая друг друга в сосе них лентах, создают несколько более длинные 4-членные звенья, которы заходя друг за друга, делают структуру на взгляд более прочно В структуре самого тиллеита «тиллеитовые ленты» не сливаются, сохраняя дискретность и связаны друг с другом добавочными группами CO_3, что тр бует введения также добавочного Ca-октаэдра, так что формулой буд $Ca_4[Si_2O_7]CO_3 \cdot CaCO_3$ (рис. 2).

Таблица 1

Минерал		*a*	*b*	*c*	*Z*	V_O (Å^3)
Куспидин $Ca_4[Si_2O_7](F, OH)_2$	C_{2h}^5	10,41	10,15	7,55	4	22,2
Тиллеит $Ca_5[Si_2O_7](CO_3)_2 = Ca_4[Si_2O_7]CO_3 \cdot CaCO_3$	C_{2h}^5	14,46	10,27	7,50	4	21,8
Гидрат трикальциевого силиката $Ca_6[Si_2O_7](OH)_6 = Ca_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$	D_{2h}	17,2	10,5	7,63	4	26,2

Примечание. В таблице допущены некоторые изменения по сравнению с ор гинальными данными. Прежде всего, унифицированы обозначения осей. Обозначен пространственной группы даны в общем виде, ибо моноклинной осью в куспиди является ось (*a*), перпендикулярная к тиллеитовым лентам, а в тиллеите — ось (*b* совпадающая с направлением ленты. Всюду выбрана прямоугольная (псевдо)ячейка, соответствии с чем в таблице отсутствуют моноклинные углы. Приведенное для куспи дина значение *b* на самом деле есть $b\cos\alpha$, и точно так же приведенное для тиллеи значение *a* есть $a\cos\beta$.

Легко посчитать, что на два одноэтажных слоя вдоль оси *x* в куспиди мы имеем 8 атомов O (F) по вершинам Ca-октаэдров (половина 9-го ато в центре группы Si — O — Si в это число не попадает). Две группы C дают 6 добавочных O взамен 2F(OH), т. е. общее число атомов O(F) увел чивается в полтора раза (12 : 8). Если в куспидине вдоль оси *x* мы име четыре слоя Ca-октаэдров, то в тиллеите их шесть, чему соответствует в полтора раза больший параметр *a*, что мы и видим в данных табл. Отношение осей *a* там несколько меньше $1^1/_2$ за счет хорошо известного с жения ребер O — O в группе CO_3 от 2,7 до 2,2 Å.

В 1958 г. Бёкли, Гард и Тэйлор (6) опубликовали новые данные по ги ротермальному синтезу столь важного в химии цементов продукта, к гидрат трехкальциевого силиката (TSH), для которого они считают возмо ным с уверенностью принять формулу

$$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 1\,5H_2O \quad \text{или} \quad 6CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O = Ca_6[Si_2O_7](OH)_6.$$

Методами электронографии (с использованием минимальных монокриста лов), подкрепленными порошкограммами, авторы получили параметры ро бической ячейки, приведенные в той же табл. 1. Эти данные и химическ анализ в связи с общими структурными закономерностями Ca-гидросил

тов позволяют считать, что перед нами еще один представитель структу-
и с тиллеитовыми лентами и притом более близкий к тиллеиту, чем к кус-
дину. Размеры b и c близки у всех трех Ca-силикатов. Размер a несколь-
больший у TSH, чем у тиллеита, позволяет считать, что и здесь мы имеем
ло с шестислойной структурой.

Если из формулы гидрата трехкальциевого силиката вычесть формулу
ллеитовой ленты, т. е. формулу куспидина:

$$Ca_6[Si_2O_7](OH)_6 - Ca_4[Si_2O_7](OH)_2 = 2Ca(OH)_2,$$

мы получим две молекулы портландита $Ca(OH)_2$, которые в формуле долж-
ы уйти в «боковую цепь» вне куспидинового ядра (табл. 1). Своими 4 ча-
ицами OH они создают третий слой, который соединяет (двухслойные)

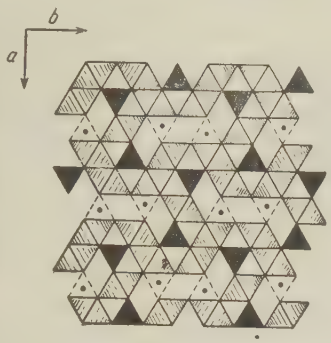


Рис. 2. Структура тиллеита $Ca_5[Si_2O_7](CO_3)_2$. Пунктирными треугольниками с кружком в середине обозначены группы CO_3

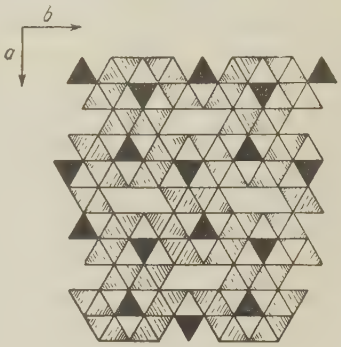


Рис. 3. Структура TSH-гидрата трехкальциевого силиката. Тиллеитовые ленты соединены парами Ca-октаэдров

ллеитовые ленты и в котором размещаются дополнительные Ca-октаэдры
ис. 3), заменяющие группы CO_3 в тиллеите.

Отсутствие CO_3-групп устраняет причины, сокращавшие отношение
ил: $a_{куспид}$ до значения меньшего 1,5. Сейчас оно, наоборот, несколько больше
5, поскольку нет другой причины, уменьшавшей a в куспидине, а именно
ис. 1,*3*), возможности втягивания третьей вершиной тетраэдров SiO_4 со-
ветствующих Ca-октаэдров из соседнего слоя вдоль оси a. Соответственно
ому в TSH мы имеем на 1 атом O объем 26,2 Å^3 против 22,2 Å^3 в куспи-
не и всего лишь 21,6 Å^3 в тиллеите *.

Диортогруппы Si_2O_7 в TSH оказываются на осях совершенно правиль-
ых пустых треугольных каналов и окружены шестью колонками — тремя
войными) лентами из Ca-октаэдров. Это позволяет говорить о псевдогекс-
гональности структуры TSH, подобной псевдогексагональности безвод-
ого трикальциевого силиката. Вряд ли, однако, можно говорить об истин-
ой гексагональности кристаллов, как делают авторы работы ([5]), произво-
ившие экспериментальное исследование. Они настаивают на «гексагональ-
ом» соотношении $a : b = \sqrt{3} = 1{,}78$ и, чтобы получить это соотношение,
спользуют параметр a из одного образца и параметр b из другого, между
м как оба их образца согласно дают одно и то же значение $a : b = 1{,}65$.
ругой аргумент в пользу гексагональности — центрированность грани
$= ab$ (характеризующая гексагональные структуры в «ортогексагональной»
становке) говорит лишь о тенденции к центрированности, хо-
ошо выступающей на рис. 3. Это лишь ослабляет пятна с $h + k \neq 2n$, по-
обно тому, как во всех волокнистых Ca-силикатах ослаблены пятна $00l$
$l \neq 2n$ (это хорошо видно на электронограммах, воспроизведенных в ста-

* Первое число приближается к тому, что мы имеем для структуры CaO (27,2 Å^3).

тье трех авторов) за счет того, что вдоль оси *c* мы имеем два Ca-октаэдра и только одну группу Si_2O_7. Указываемые авторами псевдогексагональны плоскости спайности $10\bar{1}0$ и $11\bar{2}0$ хорошо выступают на нашей схеме (в ром бических символах 100 и 210).

Вследствие существенной роли, которую играет тиллеитовая лента, со ответственный радикал при описании кристаллических структур и при мо делировании новых (другие примеры, кроме TSH, см. в [6]), становится желательным выделить эту ленту — грубо говоря, куспидиновую «молеку лу» при написании формул минералов, что и выполнено в табл. 1.

Термограмма гидрата трехкальциевого силиката, приводимая тремя авторами, показывает, что вода выделяется в два этапа, разделенные корот кой, но четкой остановкой. В первый этап выделяется несколько боле двух третей и во второй — остальная часть. Потеря в весе заканчивается при $\sim 700°$. Образцы, соответствующие нагреву до 500—600°, дают на рент генограмме линии γ-Ca_2SiO_4, которые, однако, остаются аномальными д 700°, когда к ним прибавляются и отсутствовавшие до тех пор линии CaO.

Это поведение TSH вполне соответствует тому, чего следует ожидать на основании формулы, написанной в развернутом виде с выделенно тиллеитовой лентой («молекулой» куспидина). Несомненно, две группы OH, входящие в эту молекулу, связаны более прочно, чем четыре OH в «бо ковой цепи». Две стадии дегидратации могут быть представлены уравне ниями:

$$| Ca_4[Si_2O_7](OH)_2 | \cdot 2Ca(OH)_2 \rightarrow | Ca_4[Si_2O_7](OH)_2 | + 2CaO + 2H_2O\uparrow \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\gamma\text{-}Ca_2SiO_4 + H_2O\uparrow + 2CaO.$$

Склонность CaO в присутствии H_2O к мелкодисперсному состоянию обусловливает столь позднее появление линий CaO по сравнению с такж медленно вырастающими частицами диортосиликата.

Институт химии
Академии наук АзербССР

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
26 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Ф. Смирнова и др., Зап. Минер. общ., **84**, № 2, 159 (1955) [2] J. V. Smith, Acta Crystal., **6**, 9 (1953). [3] Х. С. Мамедов, Н. В. Белов ДАН, **104**, 615 (1955); **107**, 463 (1956). [4] В. С. Соболев, Введение в минералоги силикатов, Львов, 1949. [5] E. R. Buckle, J. A. Gard, H. F. W. Taylo J. Chem. Soc., **1958**, 1351. [6] Х. С. Мамедов, В. И. Симонов, Н. В. Белов ДАН, **126**, № 2 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. В. ФИРСОВ

О НАХОДКЕ СЕЙРИГИТА НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ СССР

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 8 XII 1958)

В 1952 г. нами, совместно с В. Н. Соболевой и ныне покойным И. Скорняковым, было проведено изучение пород и руд молибденовых сторождений Магаданского батолита и в ряде образцов Усинского рудо-оявления обнаружено присутствие наряду с шеелитом вольфрамата каль-я с высоким содержанием молибдена, который был отождествлен с сей-гитом. Насколько нам известно, находка сейригита в Усинском рудопро-лении является первой находкой этого минерала в СССР, и заслуга его крытия здесь принадлежит П. И. Скорнякову. Впервые сейригит был исан Лакруа; по мнению Флейшера (цит. по [1]), этот минеральный вид заслуживает самостоятельного названия, представляя промежуточный ен ряда шеелит — повеллит. Однако свойства сейригита достаточно езко отличают его от шеелита и тем более от повеллита.

Усинское рудопроявление расположено в 18 км к северо-западу от Магадана, в поле гранодиоритов Магаданского батолита (абсолютный зраст 115 млн. лет), прорванных штоком лейнократовых гранитов (абсолют-ый возраст 90—100 млн. лет). Наиболее поздние проявления магматизма едставлены в рудном поле микропегматитовыми и аплитовидными гра-итами, локализующимися вдоль разрыва, ограничивающего шток био-итовых гранитов. Абсолютный возраст пегматитов Магаданского ба-олита и района Тауйска определяется в 75—80 млн. лет. Определения роизведены нами в лаборатории Магаданского института в 1958 г.

Рудная зона локализуется вдоль разрыва, что указывает на связь ми-ерализации с верхнемеловыми пегматоидными и аплитовидными грани-ами. Молибденит содержится в виде рассеянных чешуй, розетковидных остков и чешуйчатых скоплений в жилах этих гранитов, в полевошпа-овых, кварц-полевошпатовых и кварцевых жилах и прожилках, в грей-енизированных биотитовых гранитах, в трещинах гранитов и гранодио-итов. В рудопроявлении отчетливо выявлены пегматитовый и пневма-олитово-гидротермальный этапы минерализации. С молибденитом в ру-ах ассоциируются шеелит и сейригит; последний представляет только инералогический интерес. Присутствие сейригита установлено в ми-роклино-кварцевых прожилках с биотитом. Сейригит является более оздним, чем кварц, микроклин и биотит, и более ранним, чем молибде-ит, халькопирит, пирротин и другие минералы.

Сейригит встречается в виде кристаллических зерен размером до 0,5—,5 мм в поперечнике. В одной из рудных проб обнаружены кристаллы ипирамидального облика с преимущественным развитием формы *e* — 011}; поверхность граней тетрагональной дипирамиды исштрихована агодаря развитию тонких полосок граней {111}, {515}, {313}. Минерал меет светло-зеленый, иногда буровато-желтый цвет; блеск в изломе жир-ый, на гранях — до алмазного; спайность менее совершенная, чем у ше-лита. Показатели светопреломления сейригита находятся в пределах

1,940—1,990 (по неточно подобранным сплавам), двупреломление 0,016—0,020 в шлифах нормальной толщины; в коноскопе наблюдается фигура одноосного положительного кристалла. В катодных лучах сейригит имеет желтовато-зеленое свечение. При кипячении с оловом в соляной кислоте приобретает синюю окраску.

Спектрально в сейригите обнаружены кальций, вольфрам и молибден (основа), железо и висмут (<0,01%). Химический состав минерала в процентах)*: CaO 21,25, WO_3 63,00, MoO_3 13,48, FeO следы, H_2O 0,24. Сумма 97,97.

Сумма атомарных количеств молибдена и вольфрама равна 0,990, а вместе с кальцием 2,017; ошибка (+0,017), по-видимому, объясняется ошибкой химического анализа.

По составу сейригит Усинского рудопроявления значительно ближе к шеелиту, чем к повеллиту. Приведение трех окислов к 100% дает следующие цифры: CaO 21,75%, WO_3 64,46%, MoO_3 13,79%, чему отвечает следующая формула минерала:

$$Ca_{1,027}(W_{0,736}Mo_{0,254})O_4.$$

Атомарное отношение молибдена к вольфраму почти равно 1 : 3 (1 : 2,9). От шеелита (в тех же рудах) сейригит отличается более высоким светопреломлением, сближающим его с повеллитом; напротив, двупреломление его соизмеримо с двупреломлением шеелита. Удельный вес сейригита определен в 5,494±0,006, или значительно ближе к удельному весу повеллита, чем шеелита.

Магаданский научно-исследовательский институт золота и редких металлов

Поступило 15 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, 1949.

* Аналитик М. В. Канюкова

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. М. ГАПЕЕВА

УССУРИТ — ОСОБАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДНЫХ ПОРОД

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 6 III 1959)

При изучении базальтоидных пород щелочной магматической провин-и Приморья ([1]) была обнаружена их разновидность, не находящая до-аточно полных аналогий среди базальтоидных пород, описанных в спра-чной или специальной литературе. Широкое распространение этой по-ды, установленной не только в различных разобщенных выходах щелоч-их базальтоидов верхнего течения р. Уссури, но и среди подобных обра-ваний других районов, например Монголии и Южного Тянь-Шаня оюн), показывает, что она заслуживает выделения в виде особой раз-видности и, следовательно, более подробного описания.

По химизму она наиболее близка к трахидолеритам. Однако отождест-ению с последними препятствуют особенности ее минералогического со-ава и структуры.

Общеизвестные отличия трахидолеритов от обычных плагиоклазовых зальтов, отражающиеся не только в их структуре, но и в минералогиче-ом составе и химизме, заключаются в том, что часть стекловатого остатка, редко сохраняющегося в плагиоклазовых базальтах в интерстициях жду микролитами плагиоклаза, в трахидолеритах заменена существенно лиевым полевым шпатом, присутствующим в переменном, всегда небольш-ом и часто ничтожном количестве ([6] и А. Н. Заварицкий, 1956). Опи-ваемая разновидность щелочных базальтоидов Приморья, ассоциирую-аяся не с плагиоклазовыми базальтами, а с трахидолеритовой фацией каратрит-пикритов ([3]), по своей структуре и минералогическому составу щественно отличается и от анкаратрит-пикритов и от трахидолеритовой ции последних, несмотря на совершенно очевидную генетическую связь ними.

Основные ее отличия — структурные, так как она сложена не равно-рнозернистой однородной массой микролитов плагиоклаза и пироксена, относительно крупными ($d \approx 0{,}5$ мм) ксеноморфными зернами калиевого игоклаза, содержащими в качестве пойкилитовых включений неравно-рно распределенные и вследствие этого то более, то менее обильные, но егда совершенно идиоморфные микролиты титан-авгита, сопровождае-ие акцессорными зернами рудного минерала Порода содержит анальцим, орадически появляющийся вместо отдельных кристаллов калиевого игоклаза; в качестве акцессория в ней, кроме рудных зерен, присутствует атит, тончайшие волосовидные кристаллы которого образуют спутан-й агрегат, буквально переполняющий зерна анальцима. В этой массе ключены придающие ей порфировый облик ксенокристаллы оливина, спределенные неравномерно и колеблющиеся по размеру, всегда обло-нные, нередко гранулированные и часто корродированные, замещаемые дроокислами железа и минералами нонтронит-монтмориллонитовой уппы.

Количественно-минералогические соотношения, определявшиеся пр помощи сетчатого окуляр-микрометра в 10 шлифах при двухсоткратно увеличении на общей площади в 200 мм², оказались следующими:

Титан-авгит	40%	Анальцим и минералы	
Калиевый олигоклаз	36%	группы монтмориллонита	3%
Оливин	16%	Апатит	1%

Отнесение полевого шпата к калиевому олигоклазу ([4]) основывает на его оптических свойствах. Минерал обладает ориентировкой олигоклаз содержащего 28% анортитового компонента, но светопреломление е меньше, чем в справочниках для плагиоклаза этого состава ($N_g = 1{,}536$ $\pm 0{,}002$; $N_p = 1{,}528 \pm 0{,}002$). Понижение светопреломления, очевидно, об словлено примесью калия, присутствие которого установлено и аналит чески (см. табл. 1).

Таблица 1

Окислы	Содержание в вес. %				Окислы	Содержание в вес. %			
	I	II	III	IV		I	II	III	IV
SiO_2	49,06	49,20	43,06	42,80	MgO	6,17	4,43	10,60	11,61
TiO_2	1,36	1,68	2,35	2,32	CaO	8,95	7,74	9,96	9,56
Al_2O_3	15,70	16,65	15,05	12,62	Na_2O	3,11	4,54	2,94	3,31
Fe_2O_3	5,38	4,76	2,63	7,57	K_2O	1,52	3,19	2,05	0,50
FeO	6,37	5,36	8,01	5,05	H_2O	1,62	1,30	2,55	3,72
MnO	0,31	0,55	0,14	0,14	P_2O_5	0,45	0,60	0,66	0,80

Примечание. I — базальты (все — по А. Н. Заварицкому), II — трахидолери (все — по А. Н. Заварицкому), III — трахидолерит атакситовой текстуры из верховь р. Уссури Нижнего Приморья, IV — уссурит из верховья р Уссури Южного Приморь

Описываемая порода постепенно переходит в разновидности, близк к обычным трахидолеритам, но несколько более меланократовые и о личающиеся от типичных трахидолеритов текстурными и структурны особенностями. Последние выражаются в неоднородности строения тон зернистой массы породы, обусловленной тем, что в ней идиоморфные м кролиты титан-авгита, сопровождаемые лишь немного более крупны зернами оливина и акцессорным рудным минералом, образуют скоплени незакономерно перемежающиеся со скоплениями характерно расположе ных призматических или лейстовидных микролитов плагиоклаза, меж которыми заключены ксеноморфные зерна существенно калиевого по вого шпата, с присоединяющимся к ним ничтожным количеством ана цима.

Несмотря на малые размеры микролитов плагиоклаза (длина 0,3 0,5, изредка 1,5 мм при поперечнике 0,15—0,20 мм), в них хорошо вы жено двойниковое строение, нередко полисинтетическое; зональнос с четко ограниченными концентрическими границами отсутствует, но ш роко распространено характерное для полевых шпатов повышенной и лочности постепенное изменение угла погасания от центра кристал к их краям. Состав плагиоклаза отвечает лабрадору с 54% анортитов компонента ($B = [001]$; $N_g = 63°$; $N_m = 60°$; $N_p = 42°$).

Существенно калиевый полевой шпат, пронизанный обильными тонч шими игольчатыми кристаллами апатита, обладает облачным, веерообр ным или агрегатным погасанием. Его светопреломление близко к 1,52 $\pm 0{,}002$, что велико для ортоклаза и может отвечать как микроклину, т и анортоклазу. Триклинная структура минерала подтверждается хар терной веретенообразной формой наблюдающихся в нем двойников, не св ственной полевым шпатам моноклинной сингонии.

Эта трахидолеритоподобная порода представляет промежуточную раз-овидность, так как при уменьшении и совершенном исчезновении участков, оженных полевыми шпатами, переходит в пикриты; при уменьшении астков, сложенных фомическими компонентами, — в эссекситдолериты наконец, при исчезновении микролитов лабрадора и окаймляющего их ортоклаза, место которых занимает калиевый олигоклаз, захватываю-ий в виде пойкилитовых включений микролиты титан-авгита и ксено-

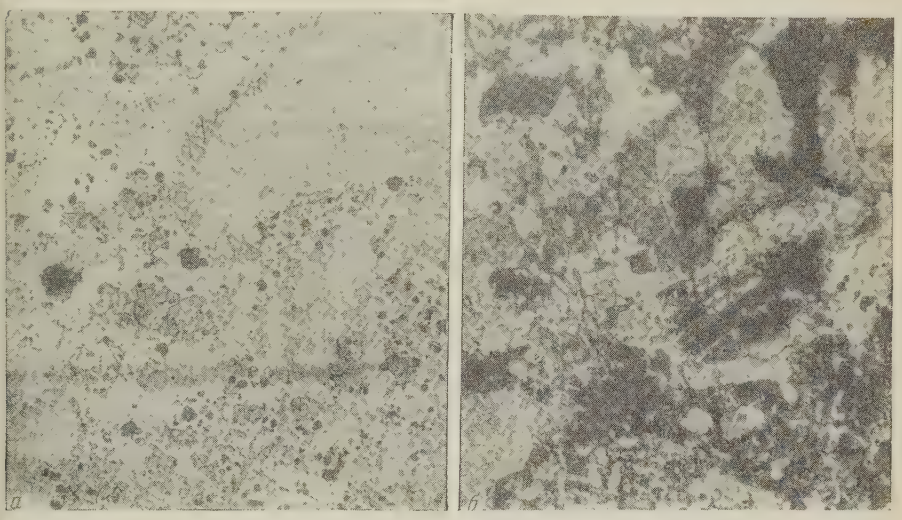


Рис. 1. Уссурит. Крупные ксеноморфные кристаллы калиевого олигоклаза с пойкилитовыми включениями неравномерно распределенных микролитов титан-авгита, акцессорных зерен рудного минерала и колеблющихся по размерам ксенокристаллов оливина, в краях разъедаемого и пронизанного гидроокислами железа. *а* — без анализатора, *б* — в скрещенных николях. 40×

ристаллы оливина, — в описываемую разновидность пойкилитовой струк-уры. Сочетание указанных для этой разновидности особенностей химизма, инералогического состава и структуры не приводятся ни для одной из зученных и описанных щелочных базальтоидных пород, вследствие чего на и не может быть отождествлена ни с одной из них. Между тем, тносительно широкое распространение показывает, что появление ее не лучайно. Поэтому она заслуживает выделения в виде особой разновид-ности, которая, следуя географическому признаку, может быть названа ссуритом, так как впервые была изучена среди щелочных базальтоидов ерховьев р. Уссури.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
5 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. М. Гапеева, ДАН, **94**, № 3 (1954). [2] Г. М. Гапеева, Матер. ВСЕГЕИ, ов. сер., в. 21 (1957). [3] Г. М. Гапеева, Щелочные базальтоиды Сихотэ-Алиня. етрография Союза, 1958. [4] А. П. Герасимов, Тр. ЦНИГРИ, в. 93 (1937). А. Н. Заварицкий, Пересчет химических анализов изверженных горных пород определение химических типов их, 1941. [6] Г. Розенбуш, Описательная петро-рафия. Русский перевод под ред. В. К. Лодочникова, 1934.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОХИМИ

Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ, Е. Н. БАРТНИЦКИЙ,
С. Б. БРАНДТ и Г. В. ВОЙТКЕВИЧ

О МИГРАЦИИ АРГОНА И ГЕЛИЯ В НЕКОТОРЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

В различное время было опубликовано много работ о миграции радио генного аргона и гелия в горных породах. Для уточнения механизм потери радиогенных газов целесообразно исследовать выделение А и Н из одного и того же образца.

В настоящей работе производилось одновременное определение радио генных А и Не в углистом сланце, роговой обманке и пироксене докембрий ского возраста масс-спектрометрическим методом изотопного разбавле ния ([1]), несколько видоизмененным для этой цели. В качестве эталонног газа была использована однородная смесь А атмосферного изотопног состава и He^4. Процентный состав этой смеси тщательно определялся ка либровкой по образцам с известным содержанием A^{40}.

Процедура измерений состояла из следующих этапов. Сначала опре делялся изотопный коэффициент А, выделившегося в реакторе при плав лении образца. Затем производилась настройка масс-спектрометра н He^4. При открытии вентиля напуска замечалось отклонение выходног прибора масс-спектрометра α_1, соответствующее количеству He^4 в реак торе, после чего производился напуск эталонного газа в реактор. При это величина отклонения прибора увеличивалась до α_2. Такая методика позво лила избежать погрешностей, связанных с различным открытием вентил напуска. После этого производилось определение изотопного коэффици ента А в реакторе, разбавленного эталоном. Расчет количества радиоген ного A^{40} производился обычным способом. Количество He^4 рассчитыва лось по формуле:

$$[He^4] = [Э_{He}] \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}, \qquad (1$$

где $[He^4]$ — количество гелия в реакторе. $[Э_{He}]$ — количество добавлен ного эталонного гелия в нмм³.

При измерениях предполагалось, что весь гелий, находящийся в реак торе, радиогенного происхождения.

Углистый сланец и роговая обманка измельчались до крупности зе рен 0,1—0,2 мм, фракция пироксена тех же размеров была выделена и измельченного диабаза с помощью магнита. После этого пробы разделялис на отдельные навески, которые прогревались при различных температура в течение определенного времени.

Результаты измерений представлены на рис. 1—3, где по оси ордина отложены логарифмы отношения количества газа, оставшегося посл прогрева $[A_t^{40}]$, к первоначальному $[A_0^{40}]$. Температуры прогрева указан у соответствующих кривых.

Из кривых рис. 1—3 можно определить коэффициенты диффузии D а в некоторых случаях энергию активации E. Для расчета D использо

лась формула сферической диффузии:

$$\frac{[A_t^{40}]}{[A_0^{40}]}, \frac{[He_t^4]}{[He_0^4]} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_t n^2 \pi^2 \tau}{r_0^2}\right), \qquad (2)$$

$^{40}]$, $[He_t^4]$ — содержание радиогенных аргона и гелия в образце сле прогрева при температуре t в течение времени τ; $[A_0^{40}]$, $[He_0^4]$ — нальное содержание аргона и гелия; D_t — постоянная диффузии при ипературе t; r_0 — радиус зерен образца; $n = 1, 2, 3 \ldots$ Для всех разцов r_0 бралось равным $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ см. Значения D_t находились путем поставления экспериментальных кривых с сеткой кривых, рассчитанных

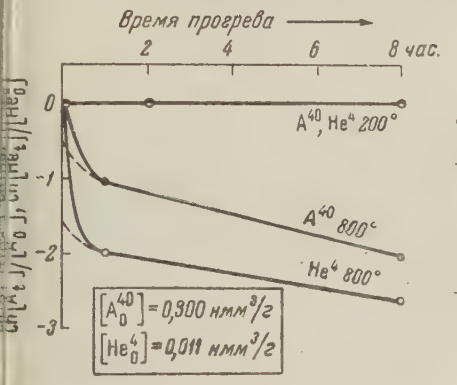


Рис. 1

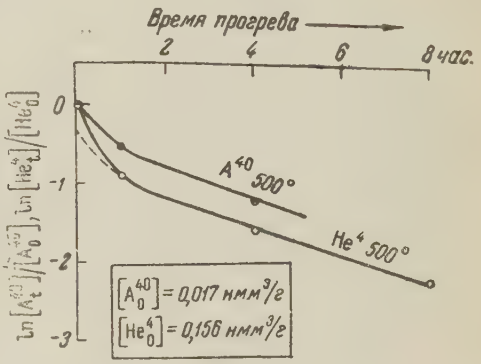


Рис. 2

заранее заданных D по формуле (2). Энергия активации определялась формуле

$$E = \frac{R \ln (D_{t_1} / D_{t_2}) T_1 T_2}{T_1 - T_2}, \qquad (3)$$

и T_2 — абсолютные температуры прогрева, R — газовая постоянная.

На рис. 1 изображены кривые, полученные для углистого сланца, орый представлял собой метаморфическую породу, сложенную минера-ми группы слюд и аморфным углистым веществом. При 800° D для равно $9{,}5 \cdot 10^{-11}$, а для He^4 $5{,}5 \cdot 10^{-11}$ см^2/сек. Расчетные кривые нктир) не проходят через начало координат, а отсекают на оси орди-отрезки, соответствующие низкотемпературным потерям, меньшим для она и бо́льшим для гелия.

На рис. 2 изображены кривые для роговой обманки из гранитного матита. При 500° для He^4 и A^{40} значения D одинаковы и равны $\cdot 10^{-10}$ см^2/сек. Для He^4 наблюдаются некоторые низкотемпературные ери, а для A^{40} они отсутствуют.

На рис. 3 изображены кривые для пироксена, откуда видно, что еление A^{40} и He^4 начинается при 750°. Кривые выделения A^{40} и He^4 всех температурах прогрева совпадают в пределах экспериментальных бок. Значения D при 750° равны $8{,}0 \cdot 10^{-13}$ см^2/сек., а при 900° — $^{-11}$ см^2/сек. Низкотемпературные потери как для He^4, так и для A^{40} ностью отсутствуют.

Равенство коэффициентов диффузии гелия и аргона для роговой об-ки и пироксена свидетельствует о том, что миграция радиогенных газов словлена не природой атомов A^{40} и He^4, а другой причиной. Возможно, перемещающиеся узловые вакансии (дырки) в кристаллической решетке ерала, количество которых увеличивается с повышением температуры, атывают и «транспортируют» атомы радиогенных газов. Некоторое

различие D для А и Не в случае углистых сланцев, по-видимому, вызва наличием в них нескольких фаз, в которых радиогенные газы могут бы распределены различно. Граничные поверхности между отдельными ф зами могут обусловливать и значительные низкотемпературные поте A^{40} и He^4, наблюдающиеся в этом образце.

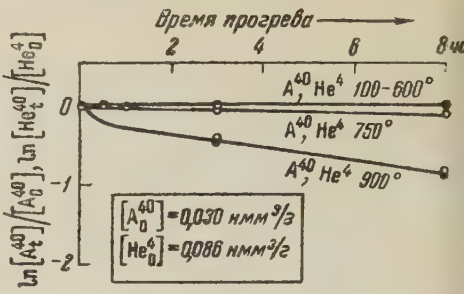


Рис. 3

Для целей определения абсолютного возраста аргоновым и гелиевым методами наибольший интерес представляет пироксен, энергия активации для которого, рассчитанная по формуле (3), равна 73 500 кал/град-г-ат. A^{40} (He^4). D для него, экстраполированная к нормальной температуре, равна $4 \cdot 10^{-55}$ см²/сек. Эти значения E и D, а также отсутствие каких-либо низкотемпературных потерь свидетельствуют о полной сохранно радиогенных газов в пироксене.

Сопоставляя различные типы кривых выделения радиогенных газ из пород и минералов, мы приходим к выводу, что определения абсол ного возраста аргоновым и гелиевым методами следует производить толь на образцах, исследованных предварительно на сохранность радиогенн газов.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Х. И. Амирханов, С. Б. Брандт, Определение абсолютного возра пород, Махачкала, 1956.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОХИМИЯ

И. И. ВОЛКОВ

О СВОБОДНОМ СЕРОВОДОРОДЕ И СЕРНИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ В ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 14 I 1959)

Глубоководные иловые отложения Черного моря, наряду со свободным роводородом и сернистым железом в виде гидротроилита, содержат ряд единений серы, как связанных с твердой фазой осадка, так и находящихся жидкой фазе — иловой воде, пропитывающей донные отложения ([1,2]). ределение этих форм соединений серы, кроме свободного сероводорода, орских осадках было разработано ранее ([3,4]).

Определение свободного H_2S в иле в присутствии других сернистых единений обычно рекомендуется проводить осторожной отгонкой его специальном приборе в токе CO_2 при нагревании на водяной бане ([5]).

Ввиду того, что для исследования черноморских осадков нам необхо мы были точные данные о содержании свободного сероводорода, мы по вили опыты по изучению отгонки его от проб илов в токе инертного газа.

Для исследования был взят глинисто-карбонатный ил серого цвета, лученный с глубины 1820 м и имеющий запах H_2S.

Как показали предварительные опыты, водород не может быть исполь зан в качестве инертного газа для отгонки свободного сероводорода из а, так как при этом процесс затягивается на неопределенно долгое время, ифры, получаемые таким образом, во много раз превышают количество ободного H_2S, содержащегося в иле. Очевидно, в данном случае проте-

Таблица 1

Условия проведения опыта	В атмосфере CO_2			В атмосфере N_2		
	S, % к натур. илу	S, мг на 1 л илов. воды	время провед. опыта, час.	S, % к натур. илу	S, мг на 1 л илов. воды	время провед. опыта, час.
и нагревании с добавлением воды	0,0038	59,16	2	0,0020	33,67	2
и нагревании без добавления воды	0,0034	53,88	2	0,0013	20,71	~3
холоду с добавлением оды	0,0014	21,22	5	0,00038	6,01	~2,5

от процессы как гидрирования, так и восстановления, тем более, что этот счет имеются указания ([6]).

Нами были поставлены опыты по отгонке свободного сероводорода в мосфере CO_2 и в атмосфере N_2. Отгонка проводилась при комнатной тем ературе и при нагревании на водяной бане; использовался как натураль й ил, так и разбавленный небольшим количеством воды, предварительно кипяченной и охлажденной в токе инертного газа. Опыты проводились приборе для определения сульфидной серы ([3]). Отгонка сероводорода водилась до прекращения выделения его, что контролировалось по за у или по реакции со свинцовой бумажкой. Чтобы иметь возможность

рассчитать содержание H_2S не только на натуральный ил, но и на илову воду, мы определяли также влажность ила.

Полученные результаты сведены в табл. 1; цифры содержания серов дорода приведены в расчете на серу.

В табл. 1 не приведены опыты по отгонке свободного сероводорода н холоду без добавления воды, но они вследствие невозможности перемеш вания материала током газа не дают удовлетворительных результатов отгонка H_2S сильно затягивается и никогда не доходит до конца.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, в зависимости от услови проведения определения можно получить совершенно различные величин содержания свободного H_2S в оса ках. Истинному содержанию св бодного сероводорода отвечаю величины, полученные при отгон H_2S в токе азота на холоду с д бавлением воды; все остальны определения дают явно завыше ные результаты. Отгонка в то азота при нагревании приводит выделению, помимо свободного H_2 еще дополнительного его колич ства вследствие частичного разл жения сульфидов. Отгонка в а мосфере CO_2 также ведет к ра ложению части сульфидов, ч еще более резко проявляется п нагревании.

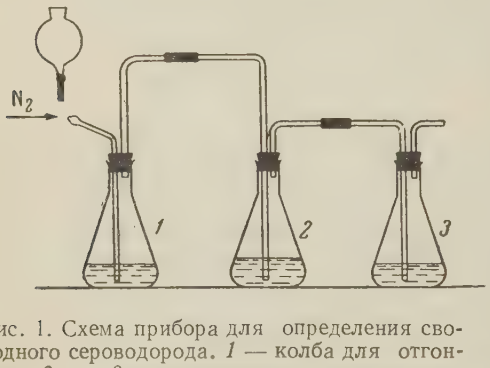


Рис. 1. Схема прибора для определения свободного сероводорода. *1* — колба для отгонки; *2* и *3* — поглотители, наполненные раствором ацетата кадмия

На основании проведенных нами опытов можно рекомендовать сл дующие условия определения свободного H_2S. Определение может бы проведено только на свежем материале, в корабельных условиях, сра после получения пробы его со дна. Колбу от аппарата для отгонки серов дорода (рис. 1), емкостью около 200 мл, заполняют азотом, закрывают х рошо подогнанной каучуковой пробкой и взвешивают на аптечных веса Исследуемый материал в количестве 25—50 г (в зависимости от содерж ния H_2S) помещают в колбу для отгонки непосредственно на палубе. Кол закрывают пробкой и взвешивают вторично, определяя таким образом н веску. После этого колбу присоединяют к аппарату для отгонки, сле за тем, чтобы конец газоподводящей трубки был над поверхностью ила, аппарат продувают азотом для вытеснения из него воздуха. После эт ток газа прекращается, и через газоподводящую трубку при помощи груш видной воронки, присоединяемой на каучуке, в колбу вливают 20—40 воды, предварительно прокипяченной и охлажденной в токе азота, п этом конец газоподводящей трубки должен быть на 2—3 мм погружен жидкость. Аппарат снова продувают азотом, после чего содержимое кол взбалтывают до образования однородной кашицы. Ток азота устанавли ют на скорости примерно 80 пузырьков в минуту. Содержимое колбы вре от времени взбалтывают кругообразными движениями. Отгонку свободно H_2S продолжают обычно 2 –2,5 час., контролируя ее окончание по реакц со свинцовой бумажкой или по запаху, на короткое время отсоединив пр емники. Отгоняющийся H_2S выводят из системы раствором ацетата кадм определение заканчивают йодометрически ([3]).

1 мл 0,01 *N* раствора J_2 соответствует 0,17 мг H_2S. Содержание свобо ного H_2S рассчитывают или на натуральный ил и выражают в процент или на иловую воду (по величине влажности) и выражают в миллиграмм на литр. Определение влаги проводят из отдельной навески.

Газообразный азот берут из баллона. Целесообразно набирать азо медицинскую «кислородную» подушку и уже ее присоединять к прибо Азот очищают от примеси кислорода промыванием через две склянки

нко с щелочным раствором пирогаллола, после которых ставят еще одну стую склянку Тищенко в качестве брызгоуловителя.

Таким образом, для трех проб Черноморского ила было определено держание свободного H_2S (табл. 2).

Таблица 2

Краткая характеристика материала	Глубина, м	Влажность, %	H_2S, % к натур. илу	H_2S, мг на 1 л. илов. воды
известково-глинистый, светло-серый	1820	64,69	0,00040	6,48
глинистый, темно-серый, пятнистый	250	63,06	0,00004	0,70
глинистый, черный, однородный	520	60,69	0,00014	2,33

При проведении отгонки сероводорода в атмосфере CO_2 с нагреванием присутствии воды (см. табл. 1) помимо свободного сероводорода отгоется какое-то количество связанного сероводорода. Так как FeS в этих ловиях практически не разлагается, то можно предположить, что эта сть H_2S была связана в осадке в виде какого-то сравнительно легко дисциирующего соединения.

Для подтверждения этого предположения мы проводили отгонку H_2S током CO_2 в присутствии небольшого количества воды при нагревании на дяной бане — в аппарате для определения сульфидной серы, описанном нее ([3]). После окончания отгонки (прекращение запаха H_2S) остаток аппарате (без разбора последнего, а лишь со сменой приемников) был работан разбавленной соляной кислотой, и определение сульфидной серы проведено как обычно ([3]).

При предварительной отгонке в токе CO_2 найдено 0,0038% S, а при зложении остатка после отгонки соляной кислотой получено 0,0039% (в расчете на натуральный ил). Для контроля было проведено прямое ределение сульфидной серы из отдельной навески ила разложением его Cl, при этом получено 0,0074% S в расчете на натуральный ил. Как вид из приведенных данных, сумма этих двух определений хорошо согласется с цифрой общего содержания сульфидной серы, т. е. серы, связанной железом.

Опыты были повторены с глинистым илом темно-серого цвета (образец 2 из табл. 2), причем получены аналогичные результаты.

Предварительной отгонкой в токе CO_2 получено 0,0212% S; разложением остатка после отгонки (HCl) — 0,0210% S.

Таким образом, в токе CO_2 в присутствии воды при нагревании на водяой бане отгоняется ровно половина сульфидной серы осадка, т. е. полоина серы, соответствующая коллоидному сернистому железу — гидрооилиту.

Илы Черного моря среди различных сернистых соединений содержат дротроилит, которому Сидоренко ([7]) приписывает формулу $FeS \cdot H_2O$. ельтер ([8]) считает, что состав его $FeS \cdot nH_2O$. Данильченко и Чигирин ([9]) казывают, что коллоидный сульфид железа в придонной воде Черного оря имеет состав $Fe(SH)_2$ или $FeS \cdot H_2S$, что отвечает сульфгидрату. ухров ([10]), проводя аналогию с другими сульфидами, считает, что коллоидое сернистое железо имеет состав, отвечающий $FeS \cdot H_2S$. Бас-Бекинг ([11]) риводит для сернистого железа донных отложений форму $Fe(SH)_2$.

Однако указанные авторы не приводят никаких фактических данных, дтверждающих формулу гидротроилита. Тот факт, что в токе CO_2 при агревании отгоняется половина сульфидной серы ила, указывает на то, го атомы серы в молекуле гидротроилита неравноценны по прочности своей вязи с железом. Исходя из этого можно считать, что в исследованных

нами пробах ила, взятых из поверхностных слоев донных отложений Чер ного моря, гидротроилит имеет состав, отвечающий формуле $FeS \cdot H_2S$.

Очевидно, что указанное соединение при нагревании на водяной бан в токе CO_2 в присутствии воды отщепляет H_2S, переходя в FeS.

Возможно, однако, что приведенная выше формула справедлива тольк для верхних горизонтов осадков сероводородной зоны Черного моря, гд присутствует относительный избыток свободного H_2S. Замечено, что с углуб лением в толщу осадка содержание свободного сероводорода уменьшается Вследствие этого не исключена возможность существования наряд с $FeS \cdot H_2S$ и гидротроилита, отвечающего формуле $FeS \cdot H_2O$ (ил $FeS \cdot nH_2O$). И, наконец, при отсутствии свободного H_2S в осадке може находиться только $FeS \cdot H_2O$.

Вероятно, что в процессе диагенеза, с исчезновением в толще осадк свободного сероводорода, может иметь место переход гидротроилита и формы $FeS \cdot H_2S$ в $FeS \cdot H_2O$ (или $FeS \cdot nH_2O$) за счет отщепления моле кулы H_2S от первой из указанных форм. Освобождающийся при этом H_2S возможно, связывается в $FeS \cdot H_2O$ подвижными формами закисного же леза, избыток которого по отношению к сульфидной сере для черноморски осадков отмечен Н. М. Страховым ([12]).

Следует отметить, что в черноморских осадках нами было установлен также наличие сернистого железа, отвечающего формуле FeS, которое был найдено нами в сульфидных конкрециях и подробно описано ([13]).

Существование сернистого железа в форме гидротроилита, имеющег формулу $FeS \cdot H_2O$, весьма вероятно, но экспериментальных доказа тельств по данному вопросу еще нет. Для подтверждения существования осадках $FeS \cdot H_2O$ и определения пути превращения гидротроилита в пи рит (марказит) необходимы дальнейшие экспериментальные исследования

В заключение считаю своим долгом поблагодарить Э. А. Остроумова з ряд советов в ходе данной работы.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
7 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. А. Остроумов, Тр. Инст. океанологии, **7**, 70 (1953). [2] И. И. Волков Э. А. Остроумов, Геохимия, № 4, 337 (1957). [3] Э. А. Остроумов, Тр Инст. океанологии, 7, 57 (1953). [4] И. И. Волков, Э. А. Остроумов, ДАН **114**, № 4, 853 (1957). [5] И. И. Ромм, Сборн. Современные аналоги нефтеносных фаций М.— Л., 1950, стр. 181. [6] А. П. Бунеев, Л. П. Харитонова, Тр. Лаб гидрогеол. проблем, **1**, 121 (1947). [7] М. Сидоренко, Зап. Новороссийск. общ естествоисп., **24**, в. 1, 97 (1901). [8] C. Doetter, Handb. d. Mineralchemie, **4**, 1926 S. 583. [9] П. Т. Данильченко, Н. И. Чигирин, Тр.Особ. зоол. лаб. и С васт. биол. ст. АН СССР, сер. II, № 10, 141 (1926). [1] Ф. В. Чухров, Изв. АН СССР сер. геол., № 1, 129 (1936). [11] L. Baas-Becking, Proc. Koninkl. Nederl. acad wet., B59, № 3, 181 (1956). [12] Н. М. Страхов, ДАН, **118**, № 4, 803 (1958) [13] И. И. Волков, Э. А. Остроумов, ДАН, **116**, № 4, 645 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕОХИМИЯ

В. В. КОВАЛЬСКИЙ и С. В. ЛЕТУНОВА

ЗНАЧЕНИЕ ИЛОВОЙ МИКРОФЛОРЫ В МИГРАЦИИ КОБАЛЬТА И ПРИСПОСОБЛЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ К СРЕДЕ В БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 10 I 1959)

Известно, что кобальт входит в состав витамина B_{12}, который синтезируется только микроорганизмами. Поэтому по содержанию кобальта и витамина B_{12} в илах (включая иловую микрофлору) можно судить о степени вовлечения кобальта в биогенную миграцию.

Целью работы явилось изучение роли иловой микрофлоры различных естественных водоемов в миграции кобальта в биогеохимических провинциях с избыточным его содержанием (Дастафюрский и Степанакертский районы АзербССР), с удовлетворяющим потребность организмов (центральная черноземная зона — Курская обл.) и недостаточным (центральная нечерноземная зона — Ярославская и Костромская обл.) содержанием этого элемента ([1]). В задачу исследований входило выяснение зависимости степени и характера миграции кобальта в илах водоемов от свойств микрофлоры и от содержания кобальта в иловых отложениях.

Нами определено содержание кобальта и витамина B_{12} в иловых отложениях 96 стоячих водоемов в биогеохимических провинциях с различным уровнем кобальта *.

На основании полученных материалов вычислено количество илового кобальта, связанного с витамином B_{12}, и процент потребления илового кобальта для синтеза этого витамина, что указывает на степень участия иловой микрофлоры стоячих водоемов в миграции кобальта. Для расчетов были использованы данные о среднем содержании кобальта и витамина B_{12} в массе ила в 720 т (площадь дна водоема в 1 га при толщине слоя ила в 1 см) для каждой изученной биогеохимической провинции (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что роль иловой микрофлоры в миграции кобальта (путем включения его в витамин B_{12}) очень мала во всех изученных биогеохимических провинциях: в обогащенных кобальтом илах из 10 800 г кобальта, содержащегося в 720 т иловых отложений, только 0,372 г входит в состав витамина B_{12}, что равно лишь 0,0034% к общему количеству этого элемента в иле. В обедненных кобальтом илах из 1800 г илового кобальта с витамином B_{12} связано 0,696 г данного металла, т. е. 0,0386% ко всему кобальту, содержащемуся в иле.

В различных биогеохимических провинциях неодинакова роль иловой микрофлоры в миграции кобальта. Микроорганизмы, обитающие в илах, бедных кобальтом, принимают в два раза более активное участие в миграции этого элемента по сравнению с микроорганизмами илов, богатых кобальтом. В илах, бедных кобальтом, наблюдается более полное использование кобальта микрофлорой для синтеза витамина B_{12} (процент кобальта, связанного с витамином B_{12}, ко всему кобальту, содержащемуся в иле, в 2 раза больше, чем в илах, обогащенных кобальтом).

* Кобальт определялся с помощью нитрозо-R-соли ([2]); витамин B_{12} — микробиологическим пробирочным методом с Escherichia coli 113-3 в качестве тест-объекта ([3]).

Таблица 1

Значение иловой микрофлоры стоячих водоемов и синтеза ею витамина B_{12} в миграци кобальта в биогеохимических провинциях с различным его содержанием

Биогеохимические провинции	Среднее содержание и пределы изменений (на сырой ил *)		Вес ила, т	Вес, г			Кобальт связанны с витами ном B_{12}, к кобальт в иле
	кобальта, %	витамина B_{12}, γ-%		кобальта	витамина B_{12}	кобальта в составе витамина B_{12}	
С избытком кобальта	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($0{,}5 \cdot 10^{-3}$—$7{,}5 \cdot 10^{-3}$)	1,2 (0,02—6,0)	720	10800	8,28	0,372	0,0034
С содержанием кобальта, удовлетворяющим потребность организмов	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$ ($3{,}5 \cdot 10^{-4}$—$4{,}7 \cdot 10^{-4}$)	1,9 (1,1—3,7)	720	2772	14,04	0,630	0,0227
С недостатком кобальта	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ ($0{,}9 \cdot 10^{-5}$—$4{,}5 \cdot 10^{-4}$)	2,2 (0,15—8,2)	720	1800	15,48	0,696	0,0386

* Влажность ила 50%.

Биогенная миграция химических элементов в значительной степен зависит от природы, свойств и истории развития организмов, в частност от их способности или неспособности приспосабливаться к определенном содержанию того или другого химического элемента в естественной сре обитания. Для выяснения причин более активного включения кобальта синтез витамина B_{12} микрофлорой обедненных этим элементом илов нам проведено в условиях биогеохимических провинций, бедных и богатых к бальтом, сравнительное изучение биологической реакции иловых микроо ганизмов (роста и образования витамина B_{12}) на различные концентраци кобальта.

Изучено 570 штаммов актиномицетов и бактерий, выделенных из ило различных провинций. При выборе концентраций кобальта (в виде хлор стого кобальта — $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) для исследований роста и витаминообр зования учитывалось содержание этого элемента в илах, что при решени подобных вопросов другими авторами не принималось во внимание. Самом низкому содержанию кобальта в илах, обедненных этим элементом, соо ветствует 7 мг хлористого кобальта на литр, самому высокому содержани кобальта в илах обогащенной им провинции — 240 мг/л. В наших опыта мы пользовались концентрациями хлористого кобальта, охватывающим содержание кобальта в илах всех исследованных провинций. Опыты пр водились на пептонно-кукурузной среде с добавлением следующих ко центраций хлористого кобальта: 2; 37; 65; 100 и 240 мг/л.

Такая постановка опытов давала возможность выявить особеннос биологической реакции на изучаемые концентрации кобальта у микроорг низмов, изолированных из иловых отложений биогеохимических прови ций с различным содержанием кобальта.

Изучение роста микроорганизмов при указанных концентрациях хл ристого кобальта показало, что различные микроорганизмы обладают н одинаковой чувствительностью к кобальту и могут быть разделены по это признаку на три группы (табл. 2).

Представленные в табл. 2 данные позволяют прийти к заключению, ч способность микроорганизмов к росту неодинакова в условиях различн концентраций кобальта в отдельных провинциях. Подавляющее больши ство штаммов (88,2%) микроорганизмов, изолированных из илов, обо щенных кобальтом, способно расти в пределах концентраций хлористо кобальта от 2 до 240 мг/л. Из числа штаммов актиномицетов и бактери

Таблица 2

Влияние различных концентраций хлористого кобальта на рост микроорганизмов, изолированных из илов биогеохимических провинций с различным содержанием кобальта

Биогеохимические провинции	Количество организмов, способных расти при разных концентрациях $CoCl_2$, %		
	2—240 мг/л	2—100 мг/л	2—65 мг/л
С недостатком кобальта	20,0	30,0	50,0
С содержанием кобальта, удовлетворяющим потребность организмов	31,6	25,4	43,0
С избытком кобальта	88,2	11,8	0

аселяющих илы, обедненные кобальтом, большая часть организмов растет лишь в узких пределах концентраций хлористого кобальта — от 2 до 100, особенно от 2 до 65 мг/л. Таким образом, микроорганизмы илов, обогащенных кобальтом, адаптированы к росту при более высоких концентрациях этого элемента по сравнению со штаммами, выделенными из илов, обедненных кобальтом.

Нами показано, что подавляющее большинство (около 90%) исследованных микроорганизмов обладает способностью продуцировать витамин B_{12}. витаминообразователям относятся все 20 изученных видов актиномицетов (основные из них: Act. olivaceus, Act. levoris, Act. globisporus, Act. antibioticus); все, за исключением Bac. mesentericus, споровые бактерии Bac. mycoides, Bac. subtilis, Bac. cereus, Bac. idosus, Bac. megatherium), также половина изученных микобактерий и бесспоровых бактерий. Основная масса этих микроорганизмов (71%) продуцирует сотые доли микрограмма витамина B_{12} на 1 мл культуры.

Большинство микроорганизмов, изолированных из илов, обогащенных кобальтом, обладает способностью хорошо синтезировать витамин B_{12} в широких пределах концентраций хлористого кобальта (41,7% штаммов микроорганизмов при концентрациях хлористого кобальта от 2 до 240 мг/л; 38,4% — от 2 до 100 мг/л). Подавляющее большинство культур, выделенных из илов, обедненных кобальтом, образует витамин B_{12} лишь в узких пределах концентраций хлористого кобальта (29,2% штаммов — при концентрациях от 2 до 65 мг/л; 51% — от 2 до 37 мг/л). Синтез витамина этими культурами при более высоком содержании хлористого кобальта среде подавляется частично или полностью.

Полученные данные свидетельствуют об адаптации основной массы микроорганизмов, обитающих в обогащенных кобальтом илах, к синтезу витамина B_{12} при более высоких концентрациях хлористого кобальта по сравнению с культурами, выделенными из обедненных этим элементом илов и адаптированными к более низким концентрациям кобальта.

Нами установлено, что представители вида, обитающие в илах, обогащенных кобальтом, способны расти и синтезировать витамин B_{12} (в условиях искусственного культивирования) при более высоких концентрациях кобальта по сравнению со штаммами того же вида, населяющими иловые отложения, обедненные кобальтом (табл. 3).

Проведенные исследования показали, что иловая микрофлора водоемов биогеохимических провинциях, в различной степени обогащенных кобальтом, характеризуется значительной изменчивостью физиологических признаков — роста и способности синтезировать витамин B_{12}, зависящих данных условиях от концентрации кобальта. Такая изменчивость микроорганизмов служит основой приспособления их к различным концентрациям кобальта в среде. Микроорганизмы, живущие в илах, богатых кобаль-

том, устойчивы к высоким его концентрациям, хорошо развиваются в эти условиях, но синтез витамина B_{12} у части их ослаблен вследствие торможения этой биохимической функции избытком кобальта. Торможение синтеза витамина B_{12} у иловых микроорганизмов было нами экспериментально доказано в природных условиях при искусственном удобрении небольшо

Таблица 3

Влияние хлористого кобальта на рост и образование витамина B_{12} микроорганизмам одного вида, выделенными из илов в биогеохимических провинциях с избытком и н достатком кобальта

Микроорганизм	№ штаммов	Биогеохимическая провинция, из которой выделен штамм	Содержание витамина B_{12} в культуре пр разных концентрациях $CoCl_2$, γ/мл				
			2 мг/л	37 мг/л	65 мг/л	100 мг/л	240 мг/л
Act. levoris	329	С избытком кобальта	0,099	0,090	0,088	0,085	0,090
	118	То же	0,065	0,063	0,072	0,065	0,063
	789	С недостатком кобальта	0,110	0,120	0,052	нет роста	
	616	То же	0,132	0,155	0,055	нет роста	
Act. olivaceus	154	С избытком кобальта	0,120	0,128	0,112	0,118	0,130
	474	То же	0,420	0,520	0,580	0,540	0
	793	С недостатком кобальта	0,290	0,283	0,041	нет роста	
	843	То же	0,208	0,212	0	нет роста	
Bac. megatherium	83	С избытком кобальта	0,095	0,085	0,092	0,094	0,092
	75	То же	0,100	0,105	0,105	0,102	0,107
	614	С недостатком кобальта	0,019	0,020	0,0062	нет роста	
	851	То же	0,060	0,058	0,010	нет роста	
Mycobacterium sp.	146	С избытком кобальта	0,080	0,082	0,072	0,081	0,080
	673	С недостатком кобальта	0,0070	0,008	0,0082	нет роста	

водоема хлористым кобальтом. Увеличение концентрации кобальта в ил от $7 \cdot 10^{-4}$ до $4{,}3 \cdot 10^{-3}$% привело через 3 мес. к уменьшению содержани витамина B_{12} в иле с 12 до 3,52 γ-%. Понижение способности синтезироват витамин B_{12} было подтверждено в условиях культивирования иловых мик роорганизмов при добавлении к среде высоких концентраций хлористог кобальта. Микроорганизмы, живущие в илах, бедных кобальтом, не устой чивы к повышенным концентрациям кобальта, но хорошо синтезируют ви тамин B_{12} при пониженном содержании кобальта, обладая повышенно способностью использовать кобальт для синтеза этого витамина. Очевидно в биогеохимических провинциях с различным содержанием кобальта ило вые микроорганизмы образуют соответствующие физиологические формы различно приспособленные к росту и синтезу витамина B_{12}.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Ковальский, Новые направления и задачи биологической химии сел скохозяйственных животных в связи с изучением биогеохимических провинций, 195
[2] Д. П. Малюга, Сборн. Методы определения микроэлементов, Изд. АН СССР, 195
[3] В. Н. Букин, Л. Я. Арешкина, Л. С. Куцева, Биохимия, 19, в. 6 (1954

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ОКЕАНОЛОГИЯ

Т. В. СЕЧКИНА

ДИАТОМОВЫЕ В ДЛИННОЙ КОЛОНКЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ ЯПОНСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 I 1959)

Для выяснения стратиграфии донных отложений морей и океанов широко применяется метод диатомового анализа. Этим методом исследовались колонки донных отложений Охотского и Берингова морей, ряда районов Тихого, Атлантического и Индийского океанов ([1–3, 6–9]).

В 1957 г. экспедицией на судне Института океанологии АН СССР «Витязь» была взята поршневой грунтовой трубкой колонка донных отложений в Японском море, длиной 17 м. Колонка получена с глубины 3504 м в северной части котловины Японского моря, примерно на широте Сангарского пролива (41°09′ 6 с. ш., 135° 18′06 в. д.). Диатомовые изучены в 96 образцах колонки с интервалом от 3 до 30 см.

Исследование диатомовых показало, что они распределены по длине колонки неравномерно: имеются горизонты, обогащенные створками диатомовых, и горизонты, иногда мощностью в несколько метров, почти не содержащие диатомовых. Несомненно, что за время накопления 17-метровой толщи осадков происходило чередование условий, более и менее благоприятных для развития диатомовых.

Основываясь на изменениях видового состава, соотношении экологических группировок и фитогеографической принадлежности диатомовых, удалось разделить всю толщу осадков на 5 горизонтов. Каждый из этих горизонтов содержит свой комплекс диатомовых и отвечает определенному этапу в истории развития Японского моря. По всей длине колонки доминируют четвертичные диатомовые, из чего следует, что колонка не вы-

Таблица 1

Число видов различных групп диатомовых по горизонтам

Группа диатомовых	Горизонты					
				IV		
	I	II	III	„немая" толща	слой с диатомов.	V
Четвертичные морские	45	37	72	—	35	66
Четвертичные пресноводные	6	22	7	—	12	12
Третичные переотложенные	7	7	7	5	8	15

шла за пределы отложений четвертичного возраста. Третичные диатомовые присутствуют в колонке во вторичном залегании и притом в незначительном количестве. В табл. 1 показано распределение морских и пресноводных четвертичных и переотложенных третичных диатомовых по горизонтам.

Как видно из табл. 1, третичные диатомовые распределены довольн равномерно по всей длине колонки. Следует отметить, что на западном п бережье Японии находятся многочисленные залежи диатомитов третично возраста — как морского, так и пресноводного генезиса ([10]). Размыв эти диатомитов является, по-видимому, одним из основных источников пост пления третичных диатомовых в осадки Японского моря. Кроме тог третичные диатомовые могли попасть в осадки в результате размыва к ренных пород на дне Японского моря.

Ниже дается характеристика 5 горизонтов, различающихся как по со ставу, так и по обилию встреченных в них диатомовых.

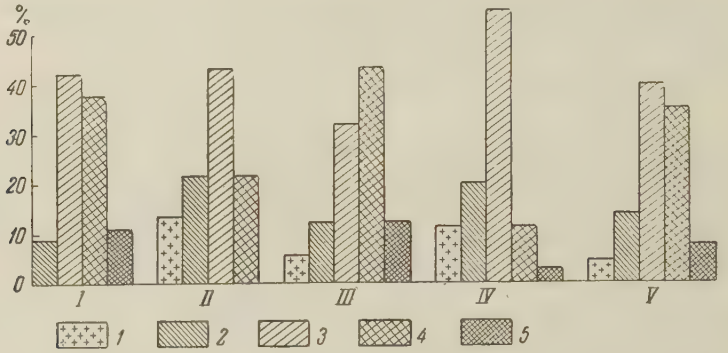


Рис. 1. Процентное соотношение видов различных фитогеографических групп морских диатомовых по горизонтам (*I—V*). *1* — арктические *2* — аркто-бореальные, *3* — северно-бореальные, *4* — южно-бореальные, *5* — тропические

I горизонт (0—140 см от верха колонки; 7 образцов). Осад представлены глинистыми илами (более 70% пелитовой фракции). Ли в образце в интервале 20—23 см диатомовые обнаружены в массе, дру образцы содержат значительно меньше диатомовых. Флора I горизон состоит главным образом из морских бореальных видов, с некотор преобладанием северно-бореальных (рис. 1). Отсутствие арктических в дов объясняется тем, что южная граница их распространения, по наш данным, в современных поверхностных осадках Японского моря не оп скается ниже 42° с. ш. Доминирующими видами I горизонта являют Melosira sulcata, Podosira stelliger, Cyclotella stylorum, Thalassiosira exc trica, Coscinodiscus lineatus, C. obscurus, C. perforatus, C. stellaris, Ac noptychus undulatus, Actinocyclus ehrenbergii. В экологическом отно нии флора первого горизонта представлена океаническими, неритически и сублиторальными видами, причем последние составляют 20,0% от щего числа морских видов, а преобладают океанические виды (51,1

Необходимо отметить, что положение станции, на которой взята лонка, — в сравнительно небольшом удалении от берегов и в смешан океаническо-неритической зоне — обусловливает нахождение в осад этой колонки диатомовых различной экологической принадлежнос Кроме того, нахождение в осадках редких видов, не свойственных во этой части моря, можно объяснить тем, что эти виды приносятся сюда мест их обитания течениями — холодным приморским и теплым цусимск так как станция, на которой взята колонка, по своему местоположен приурочена к зоне смешения тихоокеанской и япономорской поверхно ных водных масс.

II горизонт (140—280 см; 8 образцов). Осадки представлены г нистыми илами. Наиболее полно горизонт может быть охарактеризо по составу видов в слое 181—184 см. Другие слои этого горизонта бе диатомовыми. Флора резко отличается от флоры I горизонта. Значите

ий процент (33,3%) в осадках II горизонта падает на долю пресновод-
х видов. Среди морских видов преобладают неритические (37,8%),
еанические виды составляют 29,7%, а сублиторальные 32,4%. Флора II
ризонта значительно более холодноводная, чем флора I горизонта: хотя
числу видов также преобладают северно-бореальные, но встречается и
д типичных арктических диатомей (Melosira arctica, Thalassiosira
yophila, Th. hyalina и др.), отсутствующих в I горизонте. Тропические
виды, найденные в I горизонте, во II горизонте полностью отсутствуют.
оличественно доминируют во II горизонте аркто-бореальные Thalassio-
a gravida и Biddulphia aurita.

III горизонт (280—590 см; 18 образцов). Осадки представлены
евритово-глинистыми илами. Имеется небольшой прослой мелкоалеври-
вого ила. Этот горизонт наиболее богат диатомовыми как в видовом, так
в количественном отношении. Более 80% (к общему числу видов) прихо-
тся на долю морских видов, среди которых доминируют сублиторальные
0,3%), океанические составляют 30,5%, а неритические 29,2%. III го-
зонт по составу диатомовых наиболее тепловодный. В нем преобладa-
южно-бореальные виды (Podosira stelliger, Coscinodiscus perforatus,
obscurus, Actinocyclus ehrenbergii), причем многие из них имеют оценку
тречаемости «часто»*, тогда как во II горизонте южно-бореальные виды
дки и отмечены единично. Аркто-бореальные и тропические диато-
вые III горизонта хотя и представлены одинаковым числом видов, однако
рвые встречены лишь в отдельных образцах «единично», а вторые —
большем числе образцов и с оценками «нередко» и «часто». Из аркти-
ских видов в III горизонте во всех 18 исследованных образцах най-
но лишь семь створок четырех видов.

IV горизонт (590—1033 см; 27 образцов). Осадки этого горизонта
едставлены глинистыми илами с редкими прослоями вулканического
екла, размерностью крупного и мелкого алеврита. Так как верхняя
метровая толща осадков этого горизонта в интервале 590—1010 см не
держит диатомовых, кроме переотложенных третичных, представленных
ми же видами, что и в других горизонтах, мы делим весь IV горизонт
«немую» толщу (590—1010 см) и слои, содержащие диатомовых (1010—
33 см), по которым мы и характеризуем флору IV горизонта. В нескольк
х образцах «немой» толщи IV горизонта, так же как и в других горизон-
х колонки, встречены пыльца растений и планктонные фораминиферы.
сли считать, что «немая» толща соответствует длительной эпохе похо-
дания, то по аналогии с Охотским морем (колонки со станций №№ 140
888) ([1]) нижние слои IV горизонта (1010—1033 см) с холодноводной фло-
ой диатомей следует относить к началу этой эпохи. Флора диатомовых
V горизонта сходна с флорой II горизонта. По числу видов в IV гори-
нте также преобладают северно-бореальные, однако количественно, как
во II горизонте, доминируют аркто-бореальные (Thalassiosira gravi-
, Rhizosolenia hebetata, Biddulphia aurita). Так же как и во II горизонте,
еди морских диатомовых преобладают неритические виды (48,6%);
кеанические виды составляют 31,4%, а сублиторальные 20,0%.

V горизонт (1033—1706 см; 36 образцов). Осадки этого горизонта
редставляют чередование глинистых и алевритово-глинистых илов с от-
ельными прослоями мелкоалевритовых илов. Флора V горизонта неодно-
одна по своему составу: в верхней части преобладают более холодновод-
ые виды, а в нижней более тепловодные. Единичные арктические виды
тмечены только в верхах горизонта (1060—1150 см). Число аркто-боре-
льных видов постепенно убывает к низам горизонта, тогда как количе-
во, а также частота встречаемости южно-бореальных и тропических
идов, наоборот, постепенно увеличиваются к низам горизонта. Количе-

* Для количественной оценки встречаемости мы используем пятибалльную шкалу:
массе», «часто», «нередко», «редко», «единично» ([2]).

ственно доминирующими в верхней части горизонта являются северн
бореальные Coscinodiscus curvatulus, Actinoptychus undulatus, а в нижней
южно-бореальные Coscinodiscus perforatus, C. obscurus, Podosira stellig
и тропические Coscinodiscus wailessii и Cyclotella stylorum. По флоре ди
томовых V горизонт близок к I и III горизонтам. Наибольшее сходст
с III горизонтом обнаруживается в самых нижних слоях V горизон
(1678—1706 см), где так же, как и в III горизонте, и в количественном
в видовом отношении доминируют южно-бореальные диатомовые. Океан
ческие, неритические и сублиторальные диатомовые представлены в эт
горизонте примерно одинаковым числом видов. Верхняя граница гор
зонта выражена не резко и условно проведена между 1033 и 1060 см
основании увеличения в слоях 1010—1033 см более холодноводного ко
плекса диатомовых.

Сопоставляя полученные данные с данными по Охотскому и Берингов
морям ([1], [2]), можно сказать, что в Японском море, так же как в Охотск
и Беринговом, за время накопления пройденной грунтовой трубкой толщ
осадков дважды происходило похолодание климата, отвечавшее, по-в
димому, ледниковым эпохам (II и IV горизонты). Промежуточные гор
зонты (III и IV) соответствуют, по аналогии с Охотским и Беринговы
морями, межледниковым эпохам. В экологическом отношении флора
и IV горизонтов имеет сходство с флорой поверхностных осадков прибреж
ных районов северной части Японского моря, но по сравнению с Охо
ским и Беринговым морями ([1], [2]) она значительно менее холодноводна
В эпохи похолодания, соответствующие II и IV горизонтам, в составе ди
томовых Японского моря преобладающими оставались бореальные, а
арктические и аркто-бореальные виды, как в других дальневосточны
морях. И, наоборот, в отложениях I, III и V горизонтов Японского мор
флора диатомовых более тепловодная, с характерными южно-бореальным
и тропическими видами, отсутствующими в Охотском и Беринговом моря

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
7 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Жузе, ДАН, **98**, № 1 (1954). [2] А. П. Жузе, Тр. Комисс. по изу
четвертичного периода, **13**, 392 (1957).[3] А. П. Жузе, Т. В. Сечкина, Тр. Ин
океанологии, **12**, 130 (1955). [4] R. W. Kolbe, Rep. of the Swedish deep—sea exped
6, № 1 (1954). [5] R. W. Kolbe, Rep. of the Swedish deep—sea exped., **7**, № 3 (1955
[6] R. W. Kolbe, Rep. of the Swedish deep-sea exped., **9**, № 1 (1957).[7] K. E. Lo
man, Geologycal Survey Professional Paper, **196**-B, pt. 3 (1941). [8] H. Okuno, Atlas
fossil diatoms from japanese diatomite deposits, Kyoto, 1952.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ЦИТОЛОГИЯ

Я. Е. ХЕСИН, О. Ф. САРЫЧЕВА и Ю. Н. МАСТЮКОВА

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМОВ ЯДЕР КУЛЬТУРЫ НЕР-2 ПОД ВЛИЯНИЕМ ВИРУСА ОСПЕННОЙ ВАКЦИНЫ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 21 I 1959)

Известно, что размеры ядер клеток различных органов отличаются значительным постоянством ([1–4]), точнее — для каждого вида животных существует постоянная величина ядер, меньше которой они быть не могут ([5]). Эти величины считаются первым объемным классом ядер; ядра остальных клеток данного вида животных в своих устойчивых по объему формах (т. е. остальные объемные классы ядер) имеют объемы в 2, 4, 8, 16 и т. д. раз большие, чем первый объемный класс. В то же время вариационные кривые объемов ядер, построенные с помощью обычных приемов вариационной статистики, отличаются асимметрически увеличенной правой частью, что, по мнению Е. М. Вермеля ([5]), свидетельствует о тенденции клеток к укрупнению, — тенденции, которой противостоит ограничивающее рост клеток влияние организма в целом. При снятии или ослаблении этого влияния организма, ограничивающего рост его клеток, последние несколько увеличиваются; это имеет место при эксплантации тканей ([6, 7]), при денервации их ([5, 8]), при отравлениях организма различными химическими веществами и бактериальными токсинами ([9, 5]), а также при малигнизации клеток ([5, 10]). Кроме того, описаны временные изменения объемов ядер железистых клеток, соответствующие различным функциональным состояниям органа ([11]).

Во всех перечисленных случаях ядра клеток укрупняются приблизительно в 1,3—1,5 раза по сравнению с обычными объемными классами, существующими в нормальном организме. Примерно на ту же величину отличаются от главных объемных классов ядер так называемые промежуточные объемные классы, изредка встречающиеся в различных тканях нормального организма ([12, 13]); Г. Гертвиг ([14]) считает возникновение подобных промежуточных классов следствием увеличения размеров ядер путем восприятия ими из цитоплазмы воды, солей и пр.

Изучая с помощью обычных морфологических методов влияние вируса оспенной вакцины на различные однослойные культуры клеток, мы обнаружили неожиданное явление: через несколько часов после воздействия вируса ядра клеток культуры оказывались заметно укрупненными по сравнению с контрольными культурами (рис. 1). При этом специфические внутриядерные включения не обнаруживались; применение специальных методов окраски позволило выявить лишь появление неправильной формы базофильных телец в цитоплазме, в области расположения клеточного центра.

В дальнейшем воздействие вируса вакцины на культуру приводило к образованию массивных симпластов, подобных тем симпластам, которые описаны Эндерсом ([15]) при воздействии на различные культуры вируса кори, а Рюккль ([16]) — при воздействии «пенящего вируса». Феномен укрупнения ядер и последующего образования симпластов был наиболее выражен при заражении вирусом вакцины культуры перевиваемых клеток

штамма Нер-2; в этом случае, начиная с 3 суток после заражения, в кул туре возникали исключительно крупные симпласты, занимающие несколь полей зрения микроскопа (ок. 7, об. 10 X) и содержащие свыше 700 яде (рис. 2). В связи с этим мы предприняли кариометрическое изучение эти культур на разных сроках культивирования, сравнивая объемы ядер кл ток на незараженных и зараженных вирусом вакцины культурах.

Опыты ставили следующим образом. Клетки штамма Нер-2 (культур раковых клеток гортани человека) выращивали в пробирках в сре № 199 ([17]) с 10% бычьей сыворотки при температуре 37°. В каждую пр бирку вводили по 3 мл питательной среды, содержащей 200—400 тыс. кл ток, и погружали туда пластинку из нейтрального стекла или небольш кусочек слюды. На 3—4 сутки культивирования клеток при наличии спл шного клеточного слоя на стекле питательную среду меняли и в пробир вводили 0,1 мл суспензии вируса вакцины, содержащей 10—100 тыс. и фекционных единиц. Параллельно в совершенно аналогичных условия культивировали контрольные культуры, не зараженные вирусом.

Через сроки 4, 6, 8, 16, 24, 48, 72 и 96 час. после заражения стекля ные пластинки извлекали одновременно из зараженной и контрольн пробирок, промывали раствором Хэнкса, фиксировали в фиксато Максимова или в жидкости Буэна 30 мин., окрашивали железным гемат ксилином по Гейденгайну, гематоксилином Вейгерта или гемалауном эозином и подвергали микроскопическому изучению.

Для кариометрических исследований ядра клеток зарисовывали с п мощью рисовального аппарата при увеличении в 2130 раз, и площади и измеряли с помощью планиметра. 1 см² соответствовал 36 планиметрич ским единицам, т. е. 1 планиметрическая единица равнялась 0,61 μ². П скольку высота ядер в плоских однослойных культурах примерно один кова, площади ядер можно принять соответствующими их объемам ([18] Полученные данные разбивали на классы с интервалом в 20 планиметр ческих единиц, откладывали на вариационных кривых и обрабатыва с помощью обычных приемов вариационной статистики.

Таким образом было установлено, что в результате воздействия виру вакцины ядра культуры клеток Нер-2 увеличиваются в объеме в средне в 1,15 раза. Это увеличение отмечается уже через 4 часа после заражени и в дальнейшем сохраняется. Вопрос о его причинах нуждается в дальне шем изучении; по-видимому, укрупнение ядер может быть либо следстви внедрения вируса внутрь ядер, либо же результатом восприятия ядра воды в связи с изменением физико-химических свойств ядерных ко лоидов.

По мере накопления клеток с крупными ядрами возрастает число кл ток с 2, 3 и более ядрами. Через 72—96 час. после заражения вирусом ва цины в культуре появляются гигантские симпласты, ядра которых в п давляющем большинстве отличаются значительно меньшими объемам чем ядра окружающих клеток (табл. 1).

Таблица 1

Сроки после заражения, час.	$M \pm m$	$m_{diff} = \sqrt{m^2 + m^2_{контр}}$	$K_n = \frac{M - M_{контр}}{m_{diff}}$	Коэф. увелич. объема $M : M_{контр}$
Контроль	162,8±3,8	—	—	—
4	189,0±6,6	7,5	3,4	1,17
6	182,4±4,2	5,6	3,5	1,13
96 (одноядерные клетки)	185,0±5,0	6,3	3,5	1,14
96 (ядра симпластов)	83,0±4,0	—	—	0,51

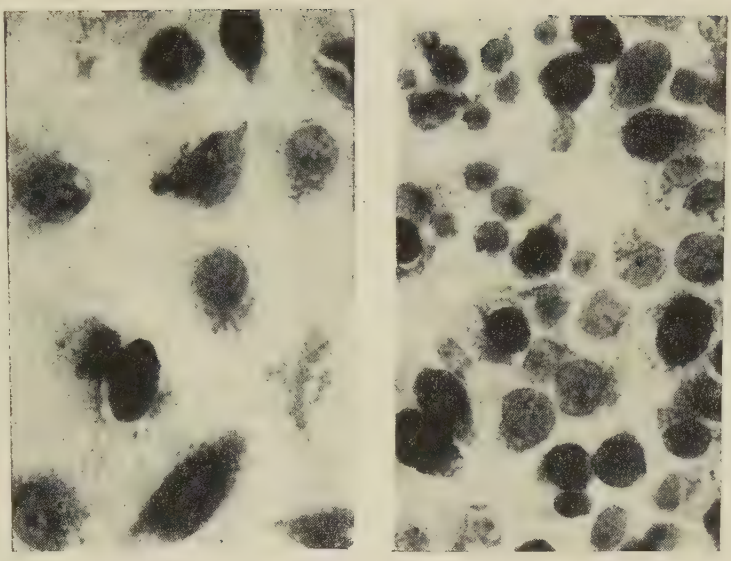


Рис. 1. Однослойные культуры клеток Нер-2 на 4 сутки культивирования. Слева — контрольная культура, справа — культура через 4 часа после заражения вирусом вакцины (10 тыс. инфекционных единиц). Окраска железным гематоксилином по Гейденгайну. 490×

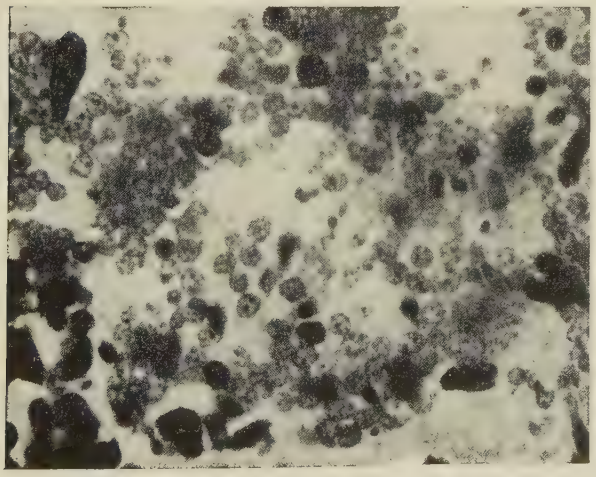


Рис. 2. Участок симпласта в однослойной культуре Нер-2 через 96 час. после заражения культуры вирусом оспенной вакцины. Окраска железным гематоксилином по Гейденгайну. 195×

Повторные опыты, проведенные с тем же штаммом раковых клеток, но различными дозами вируса и разными способами фиксации, подтвердили лученные результаты. В качестве примера мы даем вариационные кри- объемов ядер через 48 час. после заражения (рис. 3). Отчетливо замес- сдвиг кривой вправо после заражения вирусом; в культуре появились нь крупные ядра, площади которых превышают 400 планиметрических ниц. Среднее арифметическое объемов ядер в зараженной культуре $\pm m$) равно 277,4±8,5, в то время как в контрольной культуре $M \pm m =$ 237,2±7,6. Коэффициент увеличения объемов ядер ($M : M_{\text{контр}}$) состав- т 1,17; «коэффициент достоверности» сдвига $\left(\frac{M - M_{\text{контр}}}{\sqrt{m^2 + m^2_{\text{контр}}}}\right)$ равен 3,35.

Рис. 3. Вариационные кривые объемов ядер клеток культуры Нер-2. 1 — культура через 48 час. после заражения вирусом вакцины; 2 — контрольная культура

Рис. 4. Митотическая активность в зараженных культурах (1) по сравнению с активностью контрольных культур (2) (ок. с сеткой 7, об. 40×). В каждом поле зрения просматривалось в среднем 65—70 клеток. В культуру было введено 10 тыс. инфекционных единиц вируса

ра одноядерных клеток также были значительно крупнее ядер симстов: например, через 72 часа после заражения вирусом среднее ифметическое объемов ядер одноядерных клеток составляло 362,7±15,3, а же величина для ядер симпластов равнялась 191,0±6,5.

Увеличение объемов ядер и возникновение многоядерных элементов результате заражения культуры вирусом вакцины сопровождалось зачным снижением митотической активности клеток в зараженных культах (рис. 4) и появлением своеобразных картин «замерших» митозов, да хромосомы оказывались в беспорядке рассеянными по всей клетке добного рода дегенеративные элементы мы не включали при подсчете исло размножающихся клеток). Снижение количества митозов, а также едшествующее образованию симпластов укрупнение ядер позволяют лать, что описанные симпласты не являются продуктами слияния отльных клеток, а возникают главным образом путем амитотического деия ядер без последующей цитотомии: ранее одним из нас ([19]) было показано, что в ходе амитоза ядра клеток первоначально вдвое увеличиются в объеме, так что при образовании многоядерных элементов ядра зываются вдвое меньшими по объему, чем исходные ядра. Однако вопрос о механизме образования симпластов под действием вирусов нуждается дальнейшем уточнении.

Выводы. 1. Под влиянием заражения вирусом оспенной вакцины емы ядер культуры клеток штамма Нер-2 увеличиваются на 13—17%.

2. В результате воздействия вируса вакцины митотическая активность ток культуры снижается, а число многоядерных элементов увеличится, что приводит к образованию гигантских симпластов, содержащих огда по нескольку сотен ядер.

3. Образование симпластов связано с уменьшением объемов их ядер мерно вдвое по сравнению с исходными объемами ядер, что свидетель-

ствует в пользу точки зрения о развитии симпластов путем амитотическог деления ядер без последующей цитотомии.

Московский научно-исследовательский
институт препаратов против полиомиэлита

Поступило
16 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Driesch, Erg. Anat. u. Entw.-gesch., **8**, 697 (1899). [2] W. Jacobi, Arc f. Entw.-Mech., **106**, 124 (1925). [3] H. Nishimura, Y. Inakava, Okajamas foli anat. jap., **29**, № 6, 325 (1957). [4] R. Schmidt, Wiss. Zs. Friedrich-Schiller-Uni Math.-naturwiss. Reihe, **6**, № 1—2, 85 (1956—1957). [5] Е. М. Вермель, Иссл дование о клеточных размерах. Уч. зап. Моск. гос. пед. инст., **25**, 1 (1940). [6] Е. М. Ве мель, З. П. Игнатьева, Zs. f. Zellforsch. u. mikr. Anat., **16**, H. 3—4,674 (1932 [7] O. Bucher, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., **62**, 91 (1955). [8] А. Я. Боровская Бюлл. Всесоюзн. инст. эксп. мед., 5, 49 (1935). [9] M. Clara, Zs. f. mikr.-anat. Forsch **26**, 45 (1931). [10] W. Ehrich, Zs. f. Krebsforsch., **44**, 308 (1936) [11] G. Koc Zs. f. Zellforsch., **47**, 517 (1958). [12] E. Freerksen, Zs. f. Zellforsch. u. mik Anat., **18**, 362 (1933). [13] W. Jakobi, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., **38**, H. 2, 161 (1935 [14] G. Hertwig, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., **53**, 445 (1943). [15] J. F. Enders, Pro Am. Phil. Soc., **101**, № 4, 325 (1957). [16] G. Ruckle, Semaine hôpitaux Paris, **3** № 72/8, 4267 (1957). [17] J. Morgan, H. Morton, R. Parker, Proc. Soc. Exp Biol. and Med., **73**, № 1, 1 (1957). [18] R. Volkmann, E. Marck, Zs. f. Zellforsch u. mikr. Anat., **32**, H. 5, 545 (1943). [19] Я. Е. Хесин, Значение многоядерных клето в физиологической смене мезотелия серозных оболочек млекопитающих, Канд. дисс., М 1946; Тр. 5-го Всесоюзн. съезда анат, гистол. и эмбриол. Л., 1951, стр. 569.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕНЕТИКА

Член-корреспондент АН СССР Н. П. ДУБИНИН, Б. Н. СИДОРОВ
и Н. Н. СОКОЛОВ

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ВИДИМОГО СВЕТА

При изучении радиогенетического эффекта видимого света нами ([6]) ло установлено, что под действием фотодинамического процесса возникает льшое количество хромосомных перестроек. Для выяснения природы го явления особый интерес имеет анализ последействия облученных ра-воров красителей. Факт последействия освещенных растворов красителей л обнаружен рядом исследователей ([1-5]) на гемолизе. Было показано, что абые растворы флуоресцирующих красок, не способные проявить тем-

Таблица 1

Воздействие	Число изученных анафаз	Число анафаз с аберрациями		$M_d \pm m_d$
		абс. число	%	
Риваноль				
Окраска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте	1956	66	3,37±0,40	2,55±0,78
То же, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневн. света	1233	73	5,92±0,67	
Окраска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте	1614	42	2,60±0,40	2,12±0,70
То же, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневн. света	1378	65	4,72±0,57	
Окраска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте	1411	77	5,46±0,60	5,45±1,15
То же, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневн. света	1055	116	10,91±0,96	
Толуидиновая синька				
Окраска $^1/_{20000}$ *M* толуидиновой синькой, 10 мин., в темноте	1129	17	1,51±0,38	2,60±0,70
То же, толуидиновая синька предварительно освещена 2 часа 45 мин. солнечным светом	1119	46	4,11±0,60	

вой реакции, приобретают способность поражать эритроциты, если эти створы предварительно освещаются, а само влияние осуществляется в тем-те.

После обнаружения факта, что фотодинамический эффект вызывает хро-сомные перестройки в ядрах клеток корешков лука ([6]), возник вопрос

о возможности получения хромосомных перестроек под влиянием последей
ствия предварительно освещенных растворов красителей. Опыты были про
ведены на корешках лука, которые подвергались в темноте (в течени
10 мин.) действию предварительно освещенного раствора риваноля ил
толуидиновой синьки. В качестве контроля служили корешки, обработан
ные в темноте таким же, но предварительно не освещавшимся раствор
красителя (табл. 1).

Во всех опытах наблюдалось заметное увеличение числа хромосомны
перестроек при воздействии предварительно освещенными красителями
Как показали дальнейшие опыты, эффект последействия (а также, по-ви
димому, и темновая реакция) может быть значительно усилен определен
ными примесями. Такое усиление эффекта наблюдалось при употреблени
раствора риваноля с различными примесями борной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Воздействие	Число изученных анафаз	Число анафаз с аберрациями		$M_d \pm m_d$
		абс. число	%	
Окраска $^1/_{20000}$ *M* риванолем с борной кислотой, 10 мин., в темноте	2638	35	1,32±0,22	7,83±0,62
То же, риваноль предварительно освещен 1 час солнечным светом	2493	228	9,15±0,57	
Окраска $^1/_{20000}$ *M* риванолем с борной кислотой 0,06 *M*, 10 мин., в темноте	994	93	9,36±0,92	
То же, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света	811	176	21,70±1,44	12,34±1,4

Наличие последействия при предварительном освещении флуоресци
рующих красителей указывает на то, что в этом случае мутагенное действи
красителей связано с какими-то длительно живущими соединениями, во
никающими под действием света. Очевидно, это не могут быть ни возбужден
ные молекулы красителя, ни активные радикалы OH и HO_2.

С целью ориентировочного выяснения продолжительности жизни мутаге
ного фактора, играющего роль при последействии света, были поставлены до
полнительные опыты, в которых воздействие предварительно освещенно
красителя (в темноте) проводилось через разные сроки после освещения (бе
интервала, через 15 и 30 мин.) (табл. 3).

Как видно из этих данных, эффект последействия сохраняется в течени
15 мин. и, по-видимому, полностью исчезает через 30 мин. Если учесть ещ
время, в течение которого краситель проникает в корешок, то, очевидно
можно принять, что продолжительность жизни мутагенного фактора при по
следействии равняется примерно 15—20 мин.

Нам кажется, что для понимания природы этого эффекта важное зн
чение могут иметь данные по мутагенному действию среды, облученной ул
трафиолетовыми лучами. При действии на Staphylococcus aureus средо
облученной полным спектром кварцевой ртутной лампы, было обнаружен
мутагенное воздействие такой среды ([7]). Было показано, что этот результа
не может быть объяснен селективным ростом на такой среде спонтанны
мутаций ([8]). Такой же мутагенный эффект можно получить при помощ
химической обработки субстрата или добавляемых к субстрату аминокисло
перекисью водорода ([9]).

Более точные доказательства мутагенного действия субстрата, обл
ченного ультрафиолетом или обработанного перекисью, даны в работах н

urospora ([10]). Показано, что увеличение частоты мутаций можно также лучить введением в среду ингибиторов каталазы и системы цитохромов, о приводит к накоплению перекиси водорода ([10, 11]).

На бактериях прямого мутагенного воздействия перекиси не было об-ружено. Однако оно было обнаружено у Neurospora ([10]). На основании их данных делается вывод, что мутагенный эффект, вызываемый средой, работанной H_2O_2 или облученной ультрафиолетом, связан с возникнове-ем органических перекисей ([10]). Этот вывод подтверждается получением

Таблица 3

Воздействие	Число изученных анафаз	Число анафаз с аберрациями		$M_d \pm m_d$
		абс. число	%	
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света; без интервала	1527	60	3,93±0,50	1,24±0,69
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света; интервал 15 мин.	1152	31	2,69±0,48	1,41±0,59
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света; интервал 30 мин.	1014	13	1,28±0,35	
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте (темновой контроль)	751	21	2,80±0,60	3,34±1,01
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте, риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света; без интервала	863	53	6,14±0,82	2,13±0,99
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте; риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света; интервал 15 мин.	1246	50	4,01±0,56	1,31±0,84
краска $^1/_{20000}$ *M* риванолем 10 мин., в темноте; риваноль предварительно освещен 1 час лампами дневного света; интервал 30 мин.	666	18	2,70±0,62	

братных мутаций в штамме Neurospora, нуждающемся в аденине, под пря-ым действием ряда органических перекисей ([12]). Однако эффективность му-агенного действия перекисей значительно меньше соответствующего дей-вия облучения ультрафиолетом. В связи с этими данными ([12]) интересно тметить, что мутагенное действие такого химического фактора, как фор-альдегид, также, по-видимому, связано с образованием органических ерекисей ([13]).

В свете данных, полученных при изучении мутагенного эффекта ультра-иолета, нам кажется вероятным предположение, что в случае последействия идимого света мутагенный эффект связан с перекисными продуктами, бразующимися в результате присоединения к молекуле красителя олекулярного кислорода, т. е. с так называемыми фотооксидами, сущест-ование которых для некоторых красителей показано химическим утем ([14]).

Проведенный нами ранее анализ механизма действия ФДЭ ([6]), вместе с ре-ультатами настоящей работы, показывают, что в целом мутагенное дей-вие молекул красителей, возбужденных фотонами видимого света, обус-овлено функционированием по меньшей мере трех различных механизмов:

влиянием активных радикалов (фотодинамический эффект), действием фо тооксидов (последействие облучения молекул красителя видимым светом) возможно, прямой, реакцией молекул красителя с нуклеопротеидом (тем новая реакция).

Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. F. Blum, Biol. Bull., 58, 224 (1930). [2] H. F. Blum, C. R. Spealman J. Phys. Chem., 37, 1123 (1933). [3] H. F. Blum, C. R. Spealman, Proc. Soc Exp. Biol. and Med., 31, 1007 (1934). [4] J. E. Menke, Biol. Bull., 68, 360 (1935 [5] A. R. Moore. Arch. Sci. biol., 12, 231 (1928). [6] Н. П. Дубинин, Б. Н. Сы доров, Н. Н. Соколов, Биофизика (1959). [7] W. S. Stone, O. Wiss F. Haas, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 33, 59 (1947). [8] W. S. Stone, F. Haas L. B. Clark, O. Wyss, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 34, 143 (1948 [9] O. Wyss, W. S. Stone, J. B. Clark, J. Bacteriol., 54, 767 (1947 [10] R. P. Wagner, C. H. Haddox, R. Fuerst, W. S. Stone, Genetics, 35 237 (19507). [11] O. Wiss, J. B. Clark, F. Haas, W. S. Stone, J. Bacteriol. 56, 51 (1948). [12] F. H. Dickery, G. H. Cleland, G. Lotz, Proc Nat. Acad. Sci. U. S. A., 35, 581 (1949). [13] F. H Sobels, Nature, 177, 979 (1956) [14] А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений Изд. АН СССР, 1947.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ГЕНЕТИКА

Н. В. МАЦКЕВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПОЛИПЛОИДИЯ У POPULUS TREMULA L.

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 26 XII 1958)

Введение в практику колхицинового метода с целью экспериментального олучения полиплоидов ([3]) вовлекло в круг работ, наряду с многочисленными редставителями семейств и родов однолетних растений, лесные древесные роды.

Исследования, связанные с древесными растениями, также преследовали ели создания наследственноизмененных высокопродуктивных форм для льнейшего их использования в лесном хозяйстве.

В большинстве случаев результаты работ по экспериментальной колиплоидии у лесных древесных пород оказались отрицательными в силу яда конкретных причин. В то же время имеют место вполне определенные остижения, которые могут быть использованы не только для теоретических общений, но и для практического применения ([4, 5]).

Настоящими исследованиями, проведенными под руководством проф. . Ф. Правдина, была предпринята попытка искусственного получения помощью алкалоида колхицина — воздействием на семена в разных адиях развития — полиплоидов у некоторых видов древесно-кустарниовых пород. В качестве объектов использовались осина (Populus tremula .), тополь бальзамический (Populus balsamifera L.), бересклет европейский (Euonymus europaea L.), дуб черешчатый (Quercus robur L.) и др.

Применительно к осине и тополю мы использовали метод проращивания семян в водных растворах колхицина с диапазоном концентраций от 0007 до 0,1%. В том случае, если используемые в опыте семена были олучены искусственным опылением на ветвях или непосредственно в приоде, их всхожесть достигала 99—100% (осина).

При температуре 25—26°, которую легко получить в обычном термостате, семена прорастают в течение нескольких часов (от 5 до 20 час.). Полное прорастание семян, которое, по нашим наблюдениям, выражалось в образовании не только первичных корешков, но и розетки боковых корней, обычно заканчивалось в условиях указанной температуры на следующий день. Неоросшие к этому времени семена, как правило, оказывались нежизнеособными.

В дальнейшем проростки промывались для ликвидации вредного подействия колхицина и помещались в воду или, лучше, питательную среду, ак как семена осины и тополя, как не имеющие запасных питательных веществ, не могут длительное время развиваться, не получая притока пищи звне. Развитие плесени на ложах аппаратов для проращивания ограничивалось с помощью тимола или другого антисептика.

Эффект от воздействия колхицином проявлялся параллельно с прорастанием семян*. Этот эффект выражался в заметном торможении роста у проростков, подверженных действию колхицина, по сравнению с контролем

* В дальнейшем мы использовали осину как индикатор качества данной порции олхицина.

(проращивание семян в воде), и в изменении ими некоторых морфологиче ских свойств и особенностей внутреннего строения.

Видоизмененные под влиянием колхицина проростки характеризова лись (рис. 1) утолщениями первичного корешка и стебелька (подсемядоль ного колена), более длинными, интенсивно окрашенными и толстыми семя долями. Как правило, подсемядольное колено утолщалось непосредствен но над корневой шейкой, а утолщенная часть корешка была сосредоточен около розетки боковых корней.

Характерным отличием колхицинированных проростков, наблюдаемы с помощью стереоскопического микроскопа МБС-1 при увеличении 16× является наличие у них бо лее развитой пигментации в виде красных прожилок на подсемядольном колене. Эт проростки имели также бо лее короткие и толстые верху шечные почки и более круп ные семядоли, а в дальней шем — более крупные насто ящие листья.

Рис. 1. Эффект от воздействия колхицином на семена осины. Слева — опыт, справа — контроль

Проростки, подверженны влиянию колхицина, отли чались заметным торможе нием в росте, что распро странялось на все органы, з исключением семядолей, ко торые имели более крупны показатели длины и ширин по сравнению с контролем Кроме того, колхицинир ванные проростки, а в дал нейшем сеянцы из них ха рактеризовались значитель ной замедленностью развития. В частности, через 21 день после начал проращивания семян, когда сеянцы были распикированы в ящики, конт роль имел по два настоящих листа, тогда как сеянцы из обработанны колхицином семян находились в стадии семядолей.

У бересклета европейского применялся метод обработки наклюнув шихся после стратификации семян водным раствором колхицина (0,15% в течение 12 час. и 0,15% в течение 24 час.). Данный метод наиболее прием лем для видов древесных пород с трудно прорастающими семенами или се менами, требующими предварительной предпосевной обработки.

Эффект от воздействия (рис. 2) обнаруживался в утолщении корешк в его наиболее верхней (старой) части и подсемядольного колена, искрив ленности органов, морщинистости семядолей и первой пары настоящих ли стьев, заторможенности роста.

Обработка проростков раствором колхицина применялась также по от ношению к дубу черешчатому (концентрация 0,15%, время 48 час.). Види мых морфологических изменений сеянцев не было обнаружено.

Из морфологически измененных под влиянием колхицина проростко осины и тополя в первый же год сформировались три категории растений

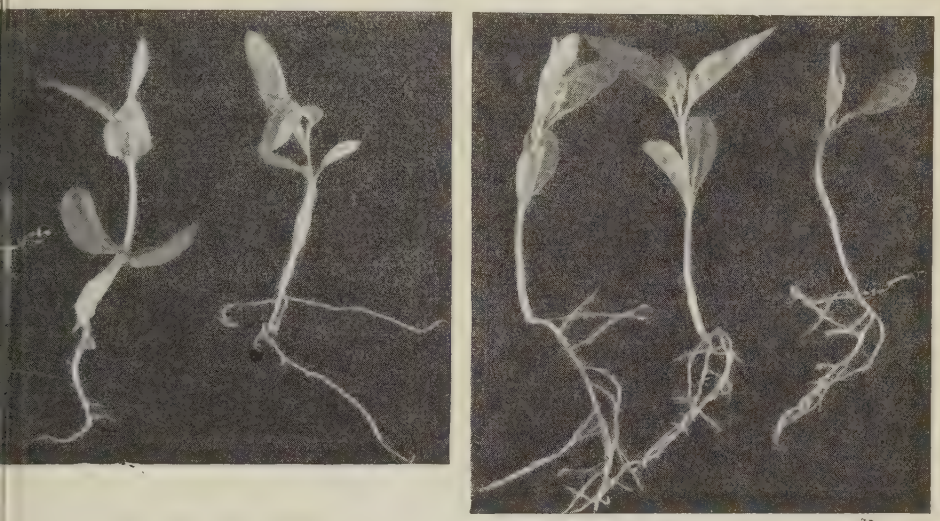
I — растения, резко отличающиеся от контроля своей внешностью, чт проявлялось в своеобразной узкой форме листьев, зазубренности и асим метричности листовой пластинки. Такие растения подобны анеуплоидам т. е. растениям с некратными изменениями числа хромосом.

II — растения, отнесенные нами к категории «миксоплоидов», или «хи мер». Они состоят из обычных диплоидных и видоизмененных полиплоид ных клеток и тканей, что было установлено данными измерения устьиц, клето

идермиса листьев и тканей мякоти листа. Внешне эти растения аналогичны контролем.

Морфологически аберрантные растения, отнесенные нами к категории «еуплоидов», в период перезимовки пострадали от низких температур, езультате чего весной из придаточных почек корней образовались новые беги, фенотипически не отличимые от контроля. Таким образом, эта груп- растений также представлена химерами, что еще раз подтверждает химер- сть C_0 (поколения из колхицинированных семян).

III — растения, не отличающиеся от контроля по своим внешним при- кам и особенностям внутреннего строения.



. 2. Эффект от воздействия колхицином на семена бересклета европейского. Слева — опыт, справа — контроль

Для анеуплоидов и химер, представленных в опыте, характерно укруп- ие значительной части клеток определенных тканей, наряду с их обыч- ми размерами, что изменяет в сторону увеличения и средние показа- ли. Так, измерение длины устьиц эпидермиса нижней стороны листьев колхицинированных и контрольных осин дало следующие результаты (μ):

	$M \pm m$	σ	C, %
Сеянцы из колхицинированных семян	37,3±0,4	2,2	6,0
Контроль	25,2±0,2	1,3	5,3

Обрезкой надземной части химерных растений («посадка на пень») третий вегетационный период от начала опыта были сформированы из кающихся и, возможно, спящих почек нижней части осевого побега одно- дные по степени плоидности растения.

Эти растения, классифицированные нами как «тетраплоиды», в действи- льности представляют собой надземную часть тетраплоидной структуры, звившуюся на химерных корнях.

Последующими цитологическими исследованиями тетраплоидных* расте- й были обнаружены отдельные экземпляры, меристематические корешки торых содержали пластинки с 76 хромосомами ($2n = 76$), в то время как

* Указанные растения, как упоминалось выше, не являются целиком тетраплоидами едствие химерной природы их корней и, возможно, прикорневой зоны стебля до почки, которой сформировался предполагаемый тетраплоидный побег.

диплоидное число хромосом у обычной, контрольной, осины равно (рис. 3). Будет представлять большой интерес дальнейший подсчет чис хромосом в меристематических тканях точки роста стебля тетраплоид осины.

Подсчет числа хромосом осины проводился на постоянных препарата окрашенных железным гематоксилином, с толщиной срезов в 8—9 μ. М кроскопические картины рассматривались при увеличении в 1800×. Р сунки сделаны с помощью рисовального аппарата РА-4.

Анализ числа хромосом Populus tremula, как половых, так и соматич ских, представляет известные трудности, о чем еще раньше сообщали пе вые исследователи кариотипа осины ([2], [6]).

Рис. 3. Соматические пластинки диплоидной (слева) и тетраплоидной (справа) осины. 1800×

Хромосомы осины резко дифференцированы по величине и имеют относ тельно малые размеры. Нашими исследованиями подтвердилось налич у осины относительно мелких хромосом, однако применявшееся нами ув личение оказалось недостаточным для морфологической характеристи кариотипа.

Тетраплоиды осины отличались более крупными по сравнению с кон ролем листьями, густо опушенными с нижней стороны, с глубокой зазубре ностью листовых пластинок, в то время как листья обычной осины бы совершенно гладкими и почти цельнокрайними. Тетраплоидная осина, во реки существующим представлениям ([1]), росла столь же интенсивно, к и диплоидные растения.

Количественным и качественным анализом потомства осины и топол полученного из семян, подверженных действию колхицина, установлено, ч все примененные дозировки, включая тысячные доли процента, оказали достаточно эффективными. Угнетение колхицином наблюдалось только п использовании дозировок выше 0,1%.

В отношении бересклета европейского можно заключить по глазомерн оценке, что лучшие результаты (образование наибольшего количест видоизмененных растений) наблюдались при более длительной обработке мян — в течение 24 час. вместо 12.

Дальнейшее сохранение, размножение и изучение тетраплоидной оси представит интерес как с общебиологической точки зрения, так и в практи получения скрещиванием с диплоидными формами высокопродуктивно триплоидного потомства.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Мацкевич, Полиплоидия и ее значения в лесной селекции. Сообще Инст. леса АН СССР, Изд. АН СССР (в печати). [2] J. Bergström, Hereditas, Н. 1—2 (1940). [3] A. F. Blakeslee, A. G. Avery, J. Heredity, 28 (193 [4] J. Eifler, Zs. Forstgenet., 4, H. 6 (1955). [5] H. Johnsson, Hereditas, 36, H (1950). [6] A. Muntzing, Hereditas, 21 (1936).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

БИОФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Н. И. НУЖДИН и Г. В. НИЖНИК

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ЛУЧЕЙ Co^{60} НА РАННИЕ СТАДИИ ЭМБРИОГЕНЕЗА КРОЛИКОВ

Открытие возможности практического использования атомной энергии вело к резкому возрастанию числа исследований, направленных на выяс- ие закономерностей биологического действия ионизирующих излуче- й. Несмотря на это отдельные, к тому же важные стороны изучения био- ического действия ионизирующих излучений разрабатываются значи- ьно слабее других. В числе таковых можно назвать изучение влияния изирующей радиации на процессы эмбриогенеза млекопитающих. Ис- дования в этой области в подавляющем большинстве выполнены не на екопитающих, а на низших позвоночных (амфибии, рыбы, птицы) [1-9]. пученные разными исследователями данные к тому же далеко неоднородны. За последние годы вышел ряд работ [10-13], в которых описаны резуль- ы изучения ранних стадий развития зародышей млекопитающих, под- гшихся облучению. Этими исследованиями далеко не исчерпывается воп- о необходимости дальнейшего изучения действия радиации на процесс риогенеза млекопитающих. Характерно, что на последнем Международ- радиобиологическом конгрессе (1958 г.) среди большого количества дставленных докладов фактически отсутствовали доклады по действию иации на эмбриогенез у млекопитающих [14].

В настоящей работе приводятся данные по изменению ранних стадий рионального развития кроликов, вызванному облучением матери неза- го до ее оплодотворения.

Половозрелые самки кроликов породы шиншилла — через час после рытия их вазектомированным самцом для вызывания овуляции — под- гались однократному общему облучению γ-лучами Co^{60}, в дозах 850, и 100 г. Облучение производилось на γ-установке Co^{60} (для биологиче- х экспериментов) при следующих условиях: мощность дозы 150 г/мин, стояние от источника 41 см, время облучения — соответственно дозе. После облучения самок искусственно осеменяли семенем необлученных цов. Просмотр развивающихся зигот производился через 20, 24, 48, 72 6 час. после покрытия самок вазектомированным самцом. У самок вскры- и брюшную полость; яйцеклетки, зиготы и бластоцисты из яйцеводов и ки вымывали 0,9% раствором NaCl. Жидкость после промывки яйцево- и матки тотчас же просматривалась под микроскопом, и производился счет вымытых яйцеклеток и зигот. Число их, как правило, соответ- овало числу вскрытых фолликулов. При помощи пастеровских пипеток еклетки и зиготы вылавливались из жидкости и помещались в камеру 9% раствором NaCl. Зиготы изучались живыми, в висячей капле, без дварительной обработки, тотчас после извлечения из яйцеводов. оде исследования определялись оплодотворяемость яйцеклеток и темп вития зигот. Всего исследовано свыше 300 яйцеклеток и зигот на раз- стадиях развития.

Из табл. 1 видно, что среди 40 облученных самок, покрытых вазектоми- анным самцом, овуляция наступила у 32, у остальных вскрытия фолли-

Таблица 1

Действие γ-облучения Co^{60} кроликов на оплодотворение и раннее развитие

Доза, г	Число самок	Оплодотворение 20 час.*			Дробление												Бластоцисты 96 час.			
					24 часа			48 час.					72 часа							
		общее число яиц	слияние ядер	неоплодотворенные яйцеклетки	общее число яиц	2—4 бластомера	слияние ядер	неоплодотворенные яйцеклетки	общее число яиц	10—20 бластомеров	7—9 бластомеров	4—6 бластомеров	2—3 бластомера	неоплодотворенные яйцеклетки	общее число яиц	свыше 20 бластомеров	10—20 бластомеров	7—9 бластомеров	2—6 бластомеров	дегенерирующие яйца	общее число яиц	нормальные бластоцисты	10—20 бластомеров	менее 10 бластомеров	дегенерирующие яйца
850	26**	16	10	6	49	37	5	7	31	4	6	6	5	10	29	2	4	7	7	9	23	0	4	4	15
300	6***														7	0	3	0	0	4	16	3	8	0	5
100	8****														16	0	11	0	0	5	6	1	1	0	4
Контроль	20	13	13	0	24	20	4	0	24	24	0	0	0	0	30	27	0	0	0	3	30	30	0	0	0

* Имеется в виду время после покрытия. ** Из них овуляции не было у 5. *** Из них овуляции не было у 2. **** Из них овуляции не было у одной.

кулов не произошло. У 20 контрольных самок овуляция произошла у всех без исключения.

Процент оплодотворенных яйцеклеток у облученных самок составлял 70%, у контрольных животных оплодотворяемость достигла 97% по общему числу исследованных яйцеклеток. Неоплодотворенные яйцеклетки встречались у крольчих при разных сроках вскрытия, вплоть до 96 час. У одних самок все яйцеклетки были или оплодотворенными, или неоплодотворенными, у других — и другие встречались одновременно. Неоплодотворенные яйцеклетки обычно находились уже с явными признаками дегенерации; внутри оболочки начинается вакуолизация протоплазмы, последняя чаще всего сжата и отделена от прозрачной оболочки яйцеклетки.

Через 20 час. после покрытия зиготы облученных самок не отличались от контрольных. Как и в норме, у них полностью отсутствовали фолликулярные клетки, процесс рассеивания лучистого венца закончился, контуры прозрачной оболочки четко очерчены. На этой стадии развития зиготы преимущественно имели правильную шаровидную, реже яйцевидную форму. У всех зигот было по 1—2 направительных тельца, расположенных внутри перивителлинового пространства вблизи прозрачной оболочки. В прозрачной оболочке и в перивителлиновом пространстве имелось много жгутиков, у которых четко были видны головки и хвосты; многие были склеившимися. В центре зигот хорошо видны мужские и женские пронуклеусы, расположенные вблизи друг от друга. Муциновая оболочка, насливающаяся вокруг прозрачной оболочки, еще отсутствует.

Через 24 часа после покрытия самок, облученных 850 г, не наблюдалось значительного отклонения от контроля темпа дробления зигот. У контрольных самок через 24 часа после их покрытия 83,3% зигот находились на стадии 2 шаров дробления, у остальных происходило слияние пронуклеусов; у облученных животных к этому времени раздробилось 88% зигот.

Необходимо отметить неравномерность развития зигот одной и той же об-
енной самки. Например, у самки № 103 через 24 часа после покрытия
ь зигот достигли стадии 2 шаров дробления, одна — 4, одна — 3 шаров,
ве яйцеклетки оказались неоплодотворенными. У другой самки, № 904, к
му времени пять зигот находились в состоянии 2 шаров дробления, од-
— 3 и две яйцеклетки были неоплодотворенными.

В последующие сроки исследования у самок, облученных 850 r, наблю-
ась значительная задержка темпа дробления зигот по сравнению с кон-
лем.

У облученных самок, вскрытых через 48 час. после покрытия, из числа
одотворенных яйцеклеток только 19% зигот имели 10—20 шаров дроб-
ия, 57% имели 4—9 и 24%—2—3 шара дробления. У контрольных самок
ез 48 час. после покрытия все зиготы имели 10—20 шаров дробления,
плодотворенных яйцеклеток не встречалось. Следовательно, большая
ть 48-часовых зигот облученных животных отставала в развитии при-
но на 12—24 часа.

И в этот период сохранялась неравномерность развития зигот у одной
ой же облученной самки. Так, у самки № 517 три зиготы имели по 7 ша-
дробления, одна имела 4 шара дробления и 3 зиготы раздробились толь-
до трех бластомеров. У самки № 883 три зиготы имели от 2 до 6 крупных
стомеров и около 20 мелких, одна зигота имела 5 бластомеров и 6 яйце-
ток остались неоплодотворенными.

Сравнение темпа дробления зигот у самок, подвергавшихся и неподвер-
шихся действию ионизирующей радиации, произведенное через 72 часа
ле покрытия, показало, что среди зигот облученных животных только
% достигли стадии морулы, 20% зигот имели 10—20 шаров дробления,
%— 7—9 и 35% достигли 2—6 шаров дробления. Различие в темпе раз-
тия наблюдалось у зигот одной и той же самки. Так, у самки № 917 5 зи-
имели 2—4 шара дробления, две зиготы 5—6 шаров, три зиготы 7—9
дна зигота имела 20 шаров дробления. У самки № 233 только одна оплод-
творенная яйцеклетка развивалась нормально и достигла стадии мо-
лы, другие значительно отставали в развитии. Перехода зигот облученных
вотных в матку к этому времени не отмечалось: все они были извлечены
яйцеводов. Из сопоставления этих результатов следует, что 3-суточные
готы облученных животных отставали в развитии по сравнению с кон-
олем примерно на 20—30 час. Зиготы контрольных животных нормально
звивались, превращаясь в многоклеточную морулу, и частично входили
матку.

Задержка развития зигот еще более выражена у самок, вскрытых через
час. В то время как у контрольных животных через 96 час. после по-
тия зиготы развились до стадии бластулы с хорошо выраженным трофо-
астом со скоплением густорасположенных бластомеров с внутренней сто-
ны прозрачной оболочки, у облученных животных мы не встретили зи-
, развившихся до этой стадии. У облученных животных в этот период
ловина зигот раздробилась только до стадии 10—20 бластомеров, дру-
половина имела менее 10 бластомеров.

Все это показывает, что облучение самок незадолго до овуляции и оплод-
творения вызывает не только снижение оплодотворяющей способности
цеклеток, но и нарушает дальнейшее развитие оплодотворенных яйце-
еток, что выражается в задержке дробления и перехода в следующие
дии. Иллюстрацией задержки развития зигот у облученных животных
жет также служить их размещение в половых путях самки. Зиготы кон-
ольных животных через 3 суток после начала развития начинают пере-
щаться из яйцеводов в матку. Все зиготы облученных животных, будучи
вными по степени развития, в течение 4 суток оставались в яйцеводах.

Изучение влияния γ-лучей Co^{60} на самок, облученных в дозах 100 и
0 r, показало, что и в этих случаях было нарушено нормальное развитие
гот. Как видно из табл. 1, развитие происходит с большой задержкой,

и через 3—4 суток почти все зиготы были ненормальными. Зиготы, оста
ленные во втором роге матки для исследования дальнейшего развития ил
получения потомства, вскоре погибли.

Изложенный материал позволяет считать, что яйцеклетки кроликов, по
вергшихся перед овуляцией однократному общему облучению γ-лучам
Co^{60} в дозах 850, 300 и 100 r, характеризуются высокой радиочувствител
ностью. Об этом свидетельствуют снижение числа самок с овулировавшим
фолликулами, снижение оплодотворяемости яйцеклеток и задержка ранни
стадий развития.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Хейсина, ДАН, **110**, № 1, 57 (1956). [2] R. Rugh, J. Cell and Comp Physiol., **43**, 39 (1954). [3] F. Saniges, Naturwiss., **40**, № 20 (1953). [4] A. L. A len, Proc. Utah. Acad. Sci., **32**, 203 (1954—1955). [5] А. Д. Заварзин, Г. В. Ясвои В. Я. Александров, Г. С. Стрелин, Вестн. рентгенол. и радиол., **17**, 42 (1936). [6] O. Hertwig, Arch. f. mikr. Anat., **77**, 2, (1911). [7] Я. Л. Шех ман, Сов. рентгенол., **1** (1934). [8] В. А. Блинов, ДАН, **74**, № 2, 401 (1950 [9] А. В. Войно-Ясенецкий, ДАН, **100**, № 2 (1955). [10] L. B. Rus sel, W. L. Russel, Cold Spring Harbor symposia an quantitative biology, **19**, N. Y 1954. [11] П. Г. Спелов, Тез. докл. Научн. конфер. по радиобиол., посвящен 250-летию Ленинграда, Л., 1957. [12] Н. А. Калинина, Тр. Всесоюзн. конфер по мед. радиол., 1957. [13] З. Ф. Исаченко, Тез. докл. Научн. конфер. по радио биол., посвящен. 250-летию Ленинграда, Л., 1957. [14] Radiation Resear., **9**, № 1, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

БИОФИЗИКА

Н. И. ШАПИРО, Е. М. БОЧАРОВА и Н. В. БЕЛИЦИНА

«КИСЛОРОДНОМ ЭФФЕКТЕ», НАБЛЮДАЕМОМ ПРИ ЛУЧЕВОМ ПОВРЕЖДЕНИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ КЛЕТОК

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 2 II 1959)

Одной из наиболее универсальных радиобиологических закономерностей является усиление эффективности ионизирующих воздействий в тех случаях, когда облучение происходит в среде, где присутствует кислород. «Кислородный эффект», как известно, имеет место при использовании излучений с относительно малой удельной ионизацией и связан, согласно данным большого числа исследований, с механизмом радиолиза воды (1).

За последние годы начал накапливаться фактический материал, указывающий на более сложный характер «кислородного эффекта». Так, удалось выявить усиливающее поражение действие кислорода, не связанное с радиолизом воды, при облучении целлюлозы (2), трипсина (3), а также гемоглобина (4).

Аналогичные данные были продемонстрированы и при облучении некоторых биологических объектов. Показано, например, наличие «кислородного эффекта» при облучении в замороженном состоянии дрожжей (5) и личинки тутового шелкопряда (6). Установлено, что эффективность облучения сухих семян ячменя меняется в зависимости от того, хранятся ли они после облучения в присутствии или в отсутствие кислорода (7, 8). На семенах ячменя было также показано, что добавочное кислородное воздействие, следующее непосредственно за облучением, усиливает эффект последнего (9). В свете этого «кислородного последействия» могут быть поняты эксперименты, указывающие на эффективность некоторых защитных веществ, введенных после облучения таких различных объектов, как семена конского боба (10) и представителей одного из видов грызунов (Glis glis), облученных в состоянии спячки (11).

Но несмотря на наличие указанных выше данных, приходится все же отрицать их исключительность и считать, что вопрос о «кислородном эффекте», не связанном с радиолизом воды, нуждается прежде всего в накоплении фактического материала, который позволил бы, с одной стороны, судиться в распространенности этого явления, а с другой — вскрыть его природу.

Задачей настоящего исследования и является показ на двух резко отличных типах клеток наличия «кислородного эффекта», не связанного с радиолизом воды. В качестве объекта исследования были выбраны семена ячменя и клетки асцитной карциномы Эрлиха у мышей. Показателем повреждающего действия излучения служили хромосомные аберрации. Выбор данного теста диктовался прежде всего значением ядерных повреждений для гибели клеток, подвергшихся лучевому воздействию.

γ-облучению (Co^{60}) подвергались семена ячменя сорта Винер, содержавшие около 4% влаги. Общая доза облучения 10 000 r при мощности дозы 1 r/мин. Проведены следующие варианты опытов: I. Облучение 10 кг. II. Облучение 10 кг и продувание O_2 в течение 30 мин. через дистиллированную воду, в которой замачивались семена после воздействия. III. Облучение

10 кг с аналогичным продуванием O_2 через воду, используемую для замачи вания семян после воздействия, в которой предварительно был растворе метабисульфит натрия ($4 \cdot 10^{-3}$ M); последнее было сделано для выяснени возможности снятия «кислородного последействия». IV. Облучение 10 к и последующее замачивание в растворе метабисульфита натрия, без доба вочного воздействия кислорода. Наряду с указанными опытами были по ставлены и три контрольных варианта: 1) Замачивание необлу ченных семян в дистиллированной воде в течение 30 мин.; 2) замачивани необлученных семян в растворе метабисульфита натрия в течение 30 мин 3) замачивание необлученных семян в воде, при пропускании через нее С в течение 30 мин.

После замачивания семена проращивались в течение 2 суток в чашка Петри, на влажной фильтровальной бумаге при температуре 22±1°. Корн фиксировались смесью абсолютного спирта и ледяной уксусной кислот (3 : 1).

Давленные препараты кончиков корней окрашивались уксуснокислы орсеином по Лакур ([12]). Подсчитывались хромосомные нарушения (мост и фрагменты), обнаруживаемые при просмотре анафаз первого после облу чения деления. Результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Частота возникновения хромосомных нарушений при облучении семян ячменя

	Условия намачивания семян после облучения	Число просмотренных анафаз	Частота хромосомных нарушений	
			абс. число	%
Облучение 10000 г	Воздух	690	204	29,5±1,7
	O_2	669	271	40,4±1,9
	$Na_2S_2O_5$ ($4 \cdot 10^{-3}$ M) + O_2	539	99	18,3±1,6
	$Na_2S_2O_5$ ($4 \cdot 10^{-3}$ M)	512	106	20,7±1,7
Контроль	Воздух	879	5	0,6±0,2
	O_2	578	3	0,5±0,3
	$Na_2S_2O_5$ ($4 \cdot 10^{-3}$ M)	767	1	0,1±0,1

Представленные данные показывают, что частота возникновения хро мосомных нарушений резко возрастает при кислородной обработке семя непосредственно после их облучения.

Особый интерес представляет защитное действие метабисульфита натри при его введении после облучения и тот факт, что при использовании этог защитного вещества частота хромосомных нарушений оказалась меньше не только по сравнению с серией, где имело место дополнительное кисло родное воздействие, но и по сравнению с основной серией, где облучени осуществлялось без какой-либо последующей обработки семян. Этот факт го ворит о том, что обычно учитываемый эффект облучения включает и ту доль поражения объекта, которая обязана кислородному воздействию, не свя занному с радиолизом воды. Необходимо указать, что выявленная дол этого поражения не так уже мала. Если за единицу эффективности принят то количество аберраций, которое возникло при облучении сухих семя ячменя без какой-либо дополнительной их обработки, то эта доля равня ется примерно одной трети. Отметим при этом, что установленный удель ный вес эффективности кислородного воздействия является, скорее всего его минимальным значением.

В другой части исследования изучались клетки асцитной карцином Эрлиха при следующих вариантах опытов in vitro: I. Облучение в воз духе. II. Облучение в условиях вакуума. III. Облучение в условия вакуума и последующее содержание в вакууме в течение 2 час.

Можно было надеяться, что сопоставление данных, полученных во II II варианте опытов, позволит ответить на вопрос, имеет ли место «кисло- ное последействие» при облучении раковых клеток.

В контрольных вариантах, проведенных одновременно пытными сериями, необлученные клетки находились примерно в течение ас.: 1) на воздухе, 2) в вакууме.

Методика работы была следующей. Асцитная жидкость от 4—6 мышей лекалась на 7 день развития опухоли и доводилась до определенной центрации клеток (в 1 мм^3 $7 \cdot 10^4$—$1 \cdot 10^5$ клеток) путем разбавления сте- льным физиологическим раствором. Для экспериментов, в которых облу- ие проводилось в условиях вакуума, суспензии клеток помещались олбы, из которых откачивался воздух форвакуумным насосом. Пробы ита подвергались γ-облучению в дозе 800 г, при мощности дозы 290r/мин. ле облучения одна из колб, где имелся вакуум, открывалась, тогда другая продолжала оставаться закрытой еще в течение 2 час. По ечении этого срока асцитная жидкость в каждом варианте опыта вводи- ь 3—4 мышам внутрибрюшинно, по 2 мл каждой. Аналогичным обра- (исключая облучение) проводились и контрольные эксперименты. Все ипуляции с асцитной жидкостью, начиная с момента извлечения ее от одных мышей и кончая ее двухчасовым хранением после облучения, водились при температуре тающего льда.

Через 24 часа после внутрибрюшинного введения облученного асцита шам этот асцит извлекался и из него приготовлялись мазки, которые ксировались метиловым спиртом и окрашивались метиленовой синей по неру и Штокингеру ([13]). На мазках подсчитывалось число нормальных фаз и число анафаз с аберрациями в первом делении после облучения. абл. 2 приведены полученные данные.

Таблица 2

Частота возникновения хромосомных нарушений при облучении клеток асцитной карциномы Эрлиха

	Условия, в которых проводилось облучение	Последующие условия	Число просмотренных анафаз	Частота хромосомных нарушений	
				абс. число	%
Облучение 800 г	Воздух	Воздух	700	359	51,3±1,9
	Вакуум	Воздух	900	288	32,0±1,5
	Вакуум	Вакуум (2 часа)	1226	296	24,1±1,2
Контроль	Воздух	Воздух	200	9	4,5±2,0
	Вакуум	Вакуум (2 часа)	200	6	3,0±1,7

Данные, характеризующие частоту возникновения хромосомных нару- ний при облучении асцитных клеток в воздухе и вакууме, подтверждают ющиеся литературные материалы о существовании в этом случае «ки- родного эффекта» ([14]). Вместе с тем, полученные в работе факты ука- ают и на наличие «кислородного последействия». Так, содержание ас- а в анаэробных условиях после облучения приводит к дополнительному жению частоты возникновения хромосомных аберраций. Таким обра- , в случае раковых клеток, аналогично клеткам ячменя, имеет место слородный эффект», не связанный с радиолизом воды. Действенность леднего составляет примерно одну треть от общей эффективности облу- ия в вакууме. Отметим, что и здесь, вероятно, речь идет о минимально можном значении этого влияния.

Установление «кислородного эффекта», не связанного с радиолизом воды, толь отдаленных в систематическом отношении объектов, как клетки

ячменя и раковые клетки млекопитающих, несомненно указывает на его ш
рокую распространенность в радиобиологических реакциях. То обстоятел
ство, что этот вид кислородного влияния обнаружен лишь в самое после
нее время и в единичных исследованиях, определяется прежде всего мет
дическими особенностями большого числа работ, посвященных изучени
«кислородного эффекта».

Вопрос о том, каков физико-химический механизм кислородного влияни
о котором шла речь в настоящей статье, так же как и вопрос о конкретны
путях изменения частоты ядерных повреждений, требует дальнейших и
следований и заслуживает отдельного рассмотрения.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. H. Gray, Brit. J. Radiol., **26**, 609 (1953). [2] R. E. Glegg, Radiation Res
6, 469 (1957). [3] P. Alexander, Radiation Res., **6**, 653 (1957). [4] Л. Х. Эйду
Н. В. Кондакова, Г. К. Отарова, Биофизика, **2**, 215 (1958
[5] T. H Wood, A. L. Taylor, Radiation Res., **6**, 611 (1957). [6] A. C. Faberg
Radiation Res., **1**, 130 (1954). [7] J. D. Adams, R. A. Nilan, H. M. Gunthard
Northw. Sci., **29**, 101 (1955). [8] J. D. Adams, R. A. Nilan, Radiati
Res., **8**, 111 (1958). [9] R. S. Caldecott, E. B. Johnson, D. T. Nort
C. F. Konzak, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **43**, 975 (1957). [10] M. Krah
H. A. Kunkel, H. Y. Schermund, Strahlentherapie, **102**, 288 (1957
[11] H. A. Kunkel, G. Hohne, H. Maass, Zs. Naturforschg., **12**, 144 (1957
[12] L. La Cour, Stain Technology, **16**, 169 (1941). [13] G. Kellner, L. Stocki
ger, Zs. Wiss. Mikrosk., **4**, 265 (1955). [14] A. D. Conger, Ann. N. Y. Acad. Sci.,
929 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

БИОХИМИЯ

Е. В. БУДНИЦКАЯ и И. Г. БОРИСОВА

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИПИДОВ РАСТЕНИЙ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

(*Представлено академиком А. И. Опариным 24 I 1959*)

Липиды, наряду с белками, дезоксирибонуклеиновой и рибонуклеиновой потами и специфическими полисахаридами, определяют наследственные йства организма ([1], [2]). Вследствие этого исследование влияния ради- и на липидный обмен организмов представляет существенный интерес. ако работы по изучению воздействия ионизирующих излучений на ли- ы растений немногочисленны.

В предыдущих исследованиях нами было показано, что в опытах in vitro облучении субстратов липидного обмена — линолевой кислоты, каро- а и растворов их смеси —окисление линолевой кислоты усиливает сопря- ное окисление каротина ([3]). Установлено также, что ферментная система, ляющая ненасыщенные жирные кислоты,— липоксидаза в опытах in устойчива к действию облучения ([3], [4]), тогда как в опытах in vivo в тьях облученных растений различных видов (пшеницы, ячменя, фасо- сои, гороха) активность липоксидазы, как правило, увеличивается в вые 24 часа на 30—50% ([5-7]). Было установлено, что повышение ак- ности липоксидазы в опытах in vivo происходит аналогично измене- относительной проницаемости облученной растительной ткани.

Исследование химических изменений свободных и связанных липидов стьях фасоли после облучения показали, что во фракции свободных ли- ов облученных листьев содержится пероксидов значительно больше, в необлученных ([8]).

В настоящей работе мы продолжили изучение влияния рентгеновского чения на изменение состава свободных липидов растений различных в, а также исследовали ферментативную природу образования перок- в в листьях растений, образующихся в результате воздействия ионизи- щего излучения.

Облучению подвергались 10—14-дневные проростки фасоли Латвия меня Винер, выращенные в теплице. Перед облучением проростки ра- ий осторожно выкапывались из земли и помещались в стаканы с водо- одной водой. Корни растений предварительно отмывались от земли. чение производилось на установке РУП-1, с мощностью облучения фокусном расстоянии 22 см) 595 r/мин. Диаметр листовой кроны не ышал 9—11 см. Через 24 часа после облучения материал высушивался помощи лиофильной сушки.

Выделение липидов при исследовании химических изменений свободных язанных липидов в листьях растений при облучении проводили при щи экстракции петролейным эфиром при комнатной температуре, со- но несколько видоизмененной нами методике, описанной в работе ([9]). свободных и связанных липидах контрольных и облученных растений одили определение пероксидов по методу Главинда и Хартмана ([10]). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что резкие изменения наблю- ся при дозе 1000—10000 r. В табл. 1 приведены данные 13 серий опытов, еденных с 2—3 параллельными определениями. Средние навески сухого риала для каждого опыта не превышали 0,1—0,3 г.

Таблица 1

Влияние ионизирующих излучений на содержание пероксидов фракции свободных ли
пидов в листьях проростков

Время после облучения, час.	Вариант	Содержание пероксидов		Время после облучения, час.	Вариант	Содержание перокс дов	
		мг-экв на 1 кг сух. веса	%			мг-экв на 1 кг сух. веса	%
	Фасоль				Фасоль		
1/6	Необлуч.	2,450	100,0	24	Необлуч.	8,425	100,0
	1000 г	5,970	243,7		10000 г	13,220	157,6
	10000 г	10,640	430,2	24	Необлуч.	2,670	100,0
1/4	Необлуч.	1,730	100,0		10000 г	3,477	130,2
	1000 г	2,270	145,2		Горох		
	10000 г	3,930	226,7				
2	Необлуч.	1,537	100,0	1/4	Необлуч.	2,960	100,0
	1000 г	2,649	172,2		10000 г	7,200	243,0
	10000 г	2,846	182,7		Ячмень		
2	Необлуч.	3,793	100,0				
	1000 г	5,66	149,3	6	Необлуч.	16,600	100,0
2	Необлуч.	3,793	100,0		10000 г	83,800	505,0
	10000 г	4,487	118,3	2	Необлуч.	4,300	100,0
4	Необлуч.	1,730	100,0		10000 г	5,400	120,9
	1000 г	2,250	145,0	2	Необлуч.	0,700	100,0
	10000 г	4,720	261,2		10000 г	0,900	125,0
24	Необлуч.	0,411	100,0	24	10000 г	2,500	375,0
	1000 г	2,300	559,0				

Как явствует из приведенных данных, фракция свободных липид в облученных листьях проростков содержит пероксидов в 2—6 раза больш чем в необлученных листьях.

Определение пероксидов во фракции «связанных липидов» показало, ч при облучении образуется очень незначительное количество перекис (0,16—0,42 мг-экв на 1 кг сухого веса), что составляет 3—5% к контрол Однако содержание количества перекисей и во фракции «связанных лип дов» при облучении изменяется аналогично изменению содержания пер кисей во фракции «свободных липидов».

Далее из табл. 1 следует, что абсолютное количество перекисей в одн и той же культуре не всегда одинаково. Наибольшее количество перекис мы наблюдали в листьях 10-дневных проростков весенне-летнего период В осенне-зимний сезон количество перекисей в листьях значительно мень как в контрольных, так и в облученных растениях,— вероятно вследств менее интенсивного обмена веществ, что обусловливало замедленное разв тие. Для решения вопроса о природе образования пероксидов в листьях п облучении растений нами были проведены опыты, в которых липоксида содержащаяся в проростках, была инактивирована пропариванием листь в течение 7—10 мин. Активность липоксидазы пропаренных листьев пров рялась манометрическим методом (в аппарате Варбурга). Найдено, что фе мент липоксидаза в этом случае полностью инактивируется. Нами были пр ведены опыты с облучением пропаренных листьев фасоли Латвия Гибрид 841.

В качестве контрольных растений брались необлученные свежие лист проростков; в качестве опытных: 1) пропаренные листья, 2) листья, предв рительно пропаренные, затем облученные 10000 г, и 3) облученные листь Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, облучение листьев, в которых липоксидаза инакт вируется паром, не приводит к увеличению содержания пероксидов. Н против, облучение, по-видимому, способствует дальнейшему разрушен

Таблица 2

...яние ионизирующих излучений на содержание пероксидов фракции «свободных липидов» в листьях проростков, подвергнутых воздействию пара

...облучения, час.	Вариант	Содержание пероксидов		Время после облучения, час.	Вариант	Содержание пероксидов	
		мг-экв на 1 кг сух. веса	%			мг-экв на 1 кг сух. веса	%
...6	Контроль	2,450	100,0	24	Контроль	5,423	100,0
	1000	5,970	243,7		Пропар.	4,841	89,3
	Пропар.+1000 г	1,140	46,5		Пропар.+10000 г	4,803	79,4
...4	Контроль	6,485	100,0	24	Контроль	106,4	100,0
	Пропар.	4,660	71,9		10000 г	161,0	150,6
	Пропар.+10000 г	1,829	28,2		Пропар.+10000 г	62,9	59,1

...пидов, вызванному пропариванием листьев. Облучение листьев непро...ренного контрольного растения, проведенное параллельно, приводит ...езкому возрастанию перекисей липидов. Следовательно, образование пер...сидов является процессом ферментативным, протекающим с участием ...поксидазы, так как облучение свежих листьев фасоли дозой 10 000 г приво...т не только к активации липоксидазы, но и к соответствующему увеличе...ю перекисей ([5], [6]).

Таким образом, как было ранее нами показано, характерными особен...стями действия излучения на липоксидазную систему in vivo является ...менение активности фермента при значительно более низких дозах, чем ...опытах in vitro, и наличие стадии активации ферментной системы при не...ень высоких дозах и малой продолжительности инкубации после облу...ния. Одновременно с увеличением активности липоксидазы удается конста...ровать нарастание количества перекисей липидов в листьях проростков, ...лученных сравнительно низкими дозами (1000 г).

Наблюдаемое окисление липидов растений обусловлено действием фер...нтов in vivo, так как при облучении субстратов липидного обмена ([3]) ...листьев, в которых липоксидаза была инактивирована паром, подобного ...еличения пероксидов не отмечено.

Полученные данные дают основание считать, что при действии ионизи...ющих излучений происходит ферментативное окисление липидов растений, ...ледствие чего увеличивается содержание пероксидов, обладающих токси...скими свойствами и специфическим физиологическим действием. Идентификация пероксидов, образующихся при облучении растений, и исследование их роли и физиологических свойств представляет значительный ...терес.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
22 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. Чаргафф, Сборн. докл. на Международном совещ. «Возникновение жизни ...Земле», 1957, стр. 192, Изд. АН СССР. [2] E. Chargaff, First steps towards a Che...stry of Heredity — IV Intern. Congress of Biochemistry, 1958. [3] Е. В. Будниц...ая, И. Г. Борисова, А. Г. Пасынский, Биохимия, **21**, в. 6, 702 (1956). ...Е. В. Будницкая, И. Г. Борисова, А. Г. Пасынский, ДАН, **110**, ...4 (1956). [5] Е. В. Будницкая, И. Г. Борисова, А. Г. Пасынский, ...АН, **120**, № 1, 140 (1958). [6] E. V. Boudnitskaya, I. G. Borisova, ...Intern. Congress of Biochemistry, 1958, 18—8. [7] Е. В. Будницкая, И. Г. Бори...ва, Сборн. Радиобиология, Тр. Всесоюзной-научно-технич. конфер по применению ра...диоактивных и стабильных изотопов и излучений в нар. хоз. и науке, Изд. АН СССР, 1957, ...с. 276. [8] Е. В. Будницкая, И. Г. Борисова, А. Г. Пасынский, ...Биохимия, **23**, в. 6 (1958). [9] K. Z. Zirm, A. Pongratz, W. Polesofsky, ...Chem. Zs., **326**, № 6, 405 (1955). [10] I. Glavind, S. Hartmann, Acta chem. ...Scand., **9**, № 3, 497 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

БИОХИМИЯ

Н. С. ГЕЛЬМАН, И. Г. ЖУКОВА и академик А. И. ОПАРИН

ВЛИЯНИЕ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕАЗЫ НА ОКИСЛЕНИЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ЛИЗАТАМИ БАКТЕРИЙ MICROCOCCUS LYSODEIKTICUS

Ранее было установлено, что система ферментов, окисляющих яблочну кислоту,— маликоксидаза — характеризуется значительной устойчивость к нарушению структуры протоплазмы. Было показано, что эта система фе ментов локализуется в цитоплазматических мембранах — «тенях», которы могут быть получены как путем обработки водой протопластов, полученны из Micrococcus lysodeikticus, так и непосредственным лизисом указанны бактерий лизоцимом в осмотически нестабилизированной среде ([1], [2]). Цито плазматические мембраны представляют собой структурные образования облекающие цитоплазму клеток бактерий, состоят из белков, углеводо и липоидов и содержат ряд ферментных систем ([3], [4]).

При изучении маликоксидазы в цитоплазматических мембранах, не отде ленных от лизата, было сделано наблюдение, что в результате расщеплени находящейся в лизате высокополимерной дезоксирибонуклеиновой кислот (ДНК) дезоксирибонуклеазой (ДНК-азой) происходит полное прекращени действия маликоксидазы, выражающееся в прекращении поглощения ки слорода лизатом за счет яблочной кислоты ([1]). Наличие связи между сохра нением ДНК в лизате бактериальных клеток, содержащем цитоплазмати ческие мембраны, и активностью системы окислительно-восстановительны ферментов казалось трудно объяснимым. В настоящей работе была сделан попытка выяснить механизм этого явления.

Методика. В опытах использовали культуру бактерий Micrococcu lysodeikticus, штамм Флеминга. Выращивание и сбор бактериальной масс проводили согласно ранее описанной методике ([1]). Применяли лизоцим и р бонуклеазу английской фирмы Light и дезоксирибонуклеазу чехословацко фирмы Lachema. Лизис проводили в 0,001 *М* фосфатном буфере pH 6,8 В 1 мл бактериальной суспензии содержалось 40 мг бактериальной масс (25% сух. вес). На 1 мл бактериальной суспензии вносили 0,05 мл 0,1 *М* фо фатного буфера, содержащего 25 γ $MgSO_4$, 50 γ лизоцима и в некоторых слу чаях 500γ ДНК-азы или РНК-азы и 5 мг $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Лизис вели пр 37° 30 мин. непосредственно в сосудиках Варбурга. После окончани лизиса отбирали пробы для электронной микроскопии и определяли по глощение кислорода, для чего вносили 0,1 мл 1 *М* нейтрального раствор яблочной кислоты.

Фиксацию проб для электронной микроскопии проводили по методик Палад ([5]), препараты затем очищали диализом по методу Крисс с сотр. ([6] подтеняли хромом и просматривали на микроскопе УЭМ-100 (лаборатори электронной микроскопии АН СССР).

Для выяснения причин подавления активности маликоксидазы в лиз тах, обработанных ДНК-азой и РНК-азой, было проведено количественно определение активности маликоксидазы по поглощению кислорода в ука занных условиях. Параллельно осуществляли просмотр препаратов в эле тронном микроскопе (рис. 1). Исходя из работ Вейбулла ([7]), показавше стабилизирующее действие ионов магния на структуру цитоплазматически мембран B. megaterium, лизис бактерий лизоцимом и ДНК-азой или РНК азой проводили в присутствии и отсутствие ионов магния (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, лизис бактерий лизоцимом в осмо тически нестабилизированной среде приводит к образованию лизатов, соде

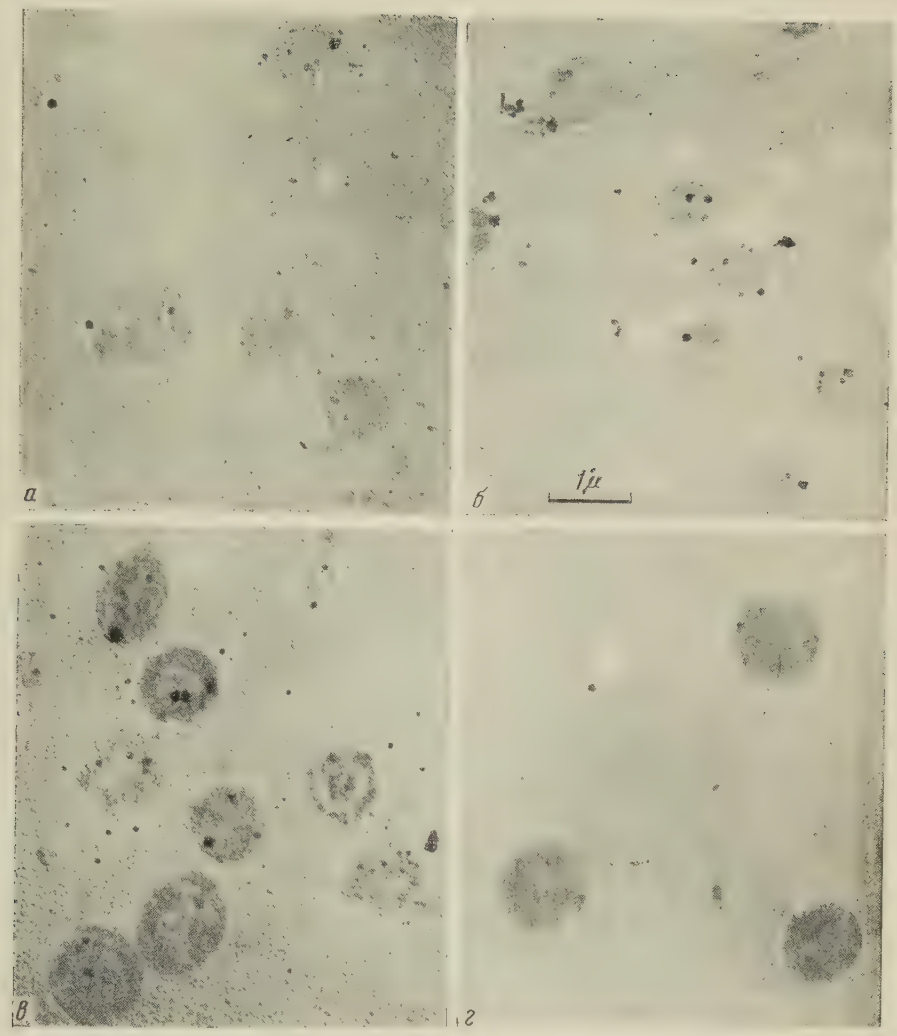


Рис. 1. Влияние дезоксирибонуклеазы на окисление яблочной кислоты лизатами бактерий Micrococcus lysodeikticus. *а* — без Mg, без ДНК-азы, *б* — без Mg, с ДНК-азой, *в* — с Mg, без ДНК-азы, *г* — с Mg, с ДНК-азой

щих цитоплазматические мембраны, в которых сохраняется активная стема маликоксидазы, действие которой можно измерить по поглощению слорода. Проведение лизиса при совместном воздействии лизоцима и ДНК-ы приводит к полному подавле-ю указанной системы ферментов. ны магния оказывают стабилизирующее действие не только на структуру гоплазматических мембран, но и на ликоксидазу. Обработка ДНК-азой ватов, содержащих $MgSO_4$ в концентрации 0,02 *M*, сопровождается сравнительно небольшим подавлением активности маликоксидазы (33%). Понижение содержания ионов магния сопровождается постепенным нарастанием пени чувствительности ферментной стемы к ДНК-азе. В присутствии 005 *M* $MgSO_4$ подавление активности маликоксидазы под действием ДНК-ы достигает 55%. РНК-аза, подобно ДНК-азе, подавляет действие маликсидазы, но полного исчезновения активности в этом случае наблюдать удается. Снимки, представленные на рис. 1 *а* и *б*, *в*, и *г*, свидетельствуют отсутствии заметных различий между цитоплазматическими мембранами, лученными в результате лизиса с ДНК-азой и без нее. Иная картина наблюется при сопоставлении мембран, полученных в присутствии ионов магя, с таковыми, полученными в его отсутствие (рис. 1 *а* и *в*, *б* и *г*). Мембра-, полученные в присутствии ионов магния, характеризуются большей отностью. Это соответствует наблюдениям над мембранами других бакрий. По данным Вейбулла, мембраны B. megaterium, полученные в присутвии указанных ионов, содержат на 10% больше белков, чем мембраны, лученные в его отсутствие. Вероятно, высокая активность ферментной стемы маликоксидазы в таких мембранах объясняется определенными обенностями их структуры и состава. Внесение ионов магния в оптимальй концентрации (0,02 *M* $MgSO_4$) после того как прошел лизис лизоцим и ДНК-азой, не приводит к восстановлению исходной активности, раченной в процессе лизиса.

Таблица 1

Влияние ДНК-азы и РНК-азы на окисление яблочной кислоты лизатами и зависимость процесса от присутствия ионов магния (μл O_2 на 40 мг бактериальной массы за 30 мин.)

Вариант	Лизат	Лизат с 0,02 *M* $MgSO_4$
Без ДНК-азы	90	200
С ДНК-азой	0,00	135
С РНК-азой	25	118

Таким образом, проведенные опыты показывают, что расщепление ДНК стериального лизата приводит к прекращению действия маликоксидазы. ходя из того, что при расщеплении ДНК теряется характерное для ее тивного состояния расположение мононуклеотидов, можно было бы лать вывод о том, что наблюдаемое действие маликоксидазы обусловлено атой внутримолекулярной структуры ДНК. Но поскольку в присутии ионов магния действие маликоксидазы сохраняется, хотя ионы магния препятствуют процессу ферментативного расщепления ДНК, то наиболее оятным является предположение о роли ДНК как фактора, создающего остранственную организацию системы ферментов маликоксидазы на надлекулярном уровне. В этой связи можно провести аналогию с данными рского и Оллфри ([8]), продемонстрировавшими недавно явление регерации включения меченых аминокислот и синтеза АТФ при замене ДНК ер на полианионы определенной структуры.

Поступило
16 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Опарин, Н. С. Гельман, И. Г. Жукова, М. А. Лукоя-ва, Биохимия, **23**, 909 (1958). [2] Н. С. Гельман, И. Г. Жукова, А. Лукоянова, А. И. Опарин, Биохимия (1959), в печати. [3] A. Gilby, Few, K. McQuillen, Biochim. et Biophys. Acta, **29**, 21 (1958). [4] C. Weill, Ann. rev. microbiol., **12**, 1 (1958). [5] G. Palade, J. Exp. Med., **95**, 285 (1952) . Е. Крисс, В. И. Бирюзова, А. М. Золковер, Микробиол., **17**, 48-48). [7] C. Weibull, J. Exp. Cell Res., **10**, 214 (1956). [8] V. Allfrey, A. rsky, Proc. Nat. Acad. Sci., **44**, 981 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

БИОХИМИЯ

Академик АН АрмССР С. К. КАРАПЕТЯН и Н. Г. МИКАЕЛЯН

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ЯИЧНЫХ БЕЛКОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫ УСЛОВИЯХ СОДЕРЖАНИЯ ПТИЦ

Интенсивная клеточная система содержания кур-несушек, широк распространенная как в СССР, так и за рубежом, имеет ряд преимущест перед обычной — выгульной системой. Клеточная система содержания со дает возможность для максимальной концентрации производства, механи зации трудоемких процессов, более эффективного использования произво ственных площадей, ликвидации сезонности в производстве яиц и мяса и, на конец, для значительного увеличения продуктивности птицеводства; при это она обеспечивает высокую товарность и рентабельность.

Возникает вопрос, не оказывает ли содержание птицы в клеточных усл виях отрицательное влияние на полноценность яйца, в частности на мол кулярную структуру яичных белков.

Исследования С. И. Сметнева ([4]), Блаунта ([1]), А. А. Березовского М. Ф. Перетуриной и др. ([2]), Н. В. Пигарева ([3]) показали, что при полно ценном кормлении содержащихся в клетках птиц яйца по своим физико химическим свойствам (средний вес яйца, скорлупы, желтка, белка; содер жание протеина, азота, жира, золы CaO и P_2O_5) не отличаются от яиц нес шек, содержащихся в выгульных условиях.

В литературе нет, однако, данных о влиянии клеточной системы содер жания кур на аминокислотный состав яичных белков — этого наиболе объективного критерия его полноценности; хотя известно, что аминокисло ный состав белков является наименее лабильным, тем не менее при резки изменениях условий существования организма метаболические процесс могут привести к определенным изменениям молекулярной структуры си тезируемых белков.

Настоящее исследование было предпринято с целью выяснения, прете певает ли изменение аминокислотный состав яичного белка при различны системах содержания. Аминокислотный состав белков яйца изучается м тодом хроматографии на бумаге.

По данным Уорнера ([5]), яичный белок содержит 7 видов разных белко яичный альбумин, кональбумин, овомукоид, лизоцим, глобулин, овом цин и авидин. Что касается основных белковых компонентов желтка, то он состоят из липопротеидов, содержащих 17—38% связанного липида, в о новном фосфатидов ([6], [7]).

Методы фракционирования липопротеидов вообще очень слабо разр ботаны. Трудность заключается в том, что не удается получать из яично желтка белки, сравнимые по однородности с белками яичного белка.

До недавнего времени были известны только два белковых компонен желтка—липовителин и левитин. Липовителин содержит в основном ве липопротеид желтка.

После экстрагирования липида остается фосфопротеид вителин. Фил трат после осаждения липопротеида содержит водорастворимую фракцию левитин ([8]). Последующими работами по изучению белков желтка обнаруж ряд компонентов как в липовителине, так и в левитине.

Мечем и Олкотт ([9]) выделили из ного желтка, осаждением маг-вой солью, богатый фосфором ок — фосвитин, содержащий % всего белкового фосфора жел-. Фосвитин обычно считали свя-ным с вителином. В первой оте фосвитин был получен из одного осадка липовителина, еленного по методу Олдертона евольда ([6]).

Во избежание возможных ме-ических погрешностей, которые ли иметь место при разделении ельных белковых компонентов липопротеидов и других соеди-ий, мы все белковые компонен-входящие в состав яичного ка, экстрагировали и обраба-вали для хроматографического следования вместе, а белковые поненты, входящие в состав лтка, экстрагировали и иссле-вали отдельно.

Яичный белок и желток подвер-и раздельно высушиванию, за-для обезжиривания экстраги-вали в аппарате Сокслета эфи-м, после чего вновь высушивали астирали в ступке до превра-ния в порошок.

Гидролиз белков яичного белка желтка, цель которого заклю-лась в отщеплении карбоксиль-х и аминных групп с разрывом птидных связей, производился яной кислотой.

При исследовании аминокислот-го состава яичных белков мы при-няли нисходящий одномерный риант, употребляя в качестве рас-ворителя смесь *н*-бутиловый спирт—сусная кислота — вода в соотно-нии 4 : 1 : 5 ([10]).

В гидролизате белков яичного лтка обнаружены следующие инокислоты, представленные в бл. 1 и на рис. 1 *I*. Результаты ализа белком яичного белка из ц кур, находящихся на выгуль-м и клеточном содержании, при-дены в табл. 2 и на рис. 1.

По данным Уорнера ([5]), белки чного белка содержат в себе 18 инокислот, входящих также в состав белков яичного желтка, за исклю-нием цистеина, который входит только в состав яичного альбумина.

Хроматографическое исследование показало, что нет какой-либо раз-цы в аминокислотном составе белков желтка и белка яиц, полученных

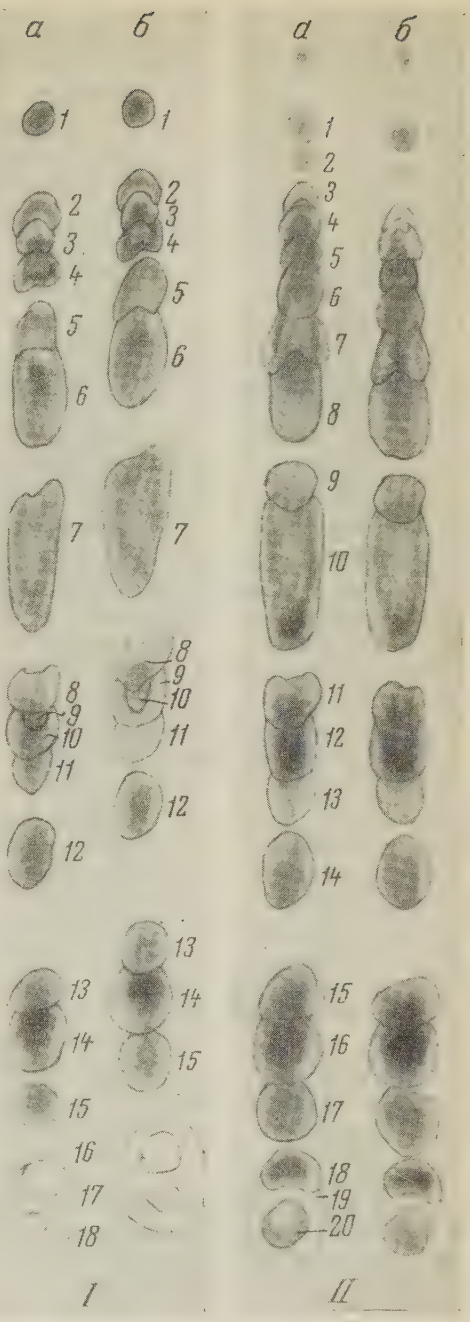


Рис. 1. Аминокислотный состав белков яичного желтка (*I*) и яичного белка (*II*). *а* — у «выгульных» кур, *б* — у кур, содержавшихся в клетках. Номера пятен соответствуют порядковым номерам в таблицах для хроматограммы *I* — в табл. 1, для хроматограммы *II* — в табл. 2.

Таблица 1

№№ пп.	Аминокислота	Белки яичного желтка *		№№ пп.	Аминокислота	Белки яичного желтка *	
		у кур, содерж. в клетках	у выгульных кур			у кур, содерж. в клетках	у выгульных кур
1	Цистин	++	++	11	Пролин	+++	++
2	Аргинин	++	++	12	Тирозин	+++	++
3	Лизин	++	++	13	? (соответствует местонахождению триптофана)	+++	++
4	Гистидин	+++	+++				
5	Серин	+++	+++				
6	Аспарагиновая кислота	++++	++++	14	Метионин	+++	++
				15	Валин	+++	++
7	Глютаминовая кислота	++++	++++	16	Фенилаланин	+++	++
				17	Лейцин	+++	++
8	Треонин	+++	+++	18	Изолейцин	++	++
9	? **	++	++				
10	Аланин	+++	+++				

* Здесь и в табл. 2 оценка дается по 5-балльной системе.

** Здесь и в табл. 2 знак ? означает, что за неимением соответствующих свидет лей пятна не идентифицированы.

Таблица 2

№№ пп.	Аминокислота	Белки яичного белка		№№ пп.	Аминокислота	Белки яичного белка	
		у кур, содерж. в клетках	у выгульных кур			у кур, содерж. в клетках	у выгульных кур
1	Цистин	+++	+++	12		+++	++
2	Цистеин	++	++	13	Аланин	++	++
3	Лизин	++	++	14	Пролин	++	++
4	Аргинин	+++	+++	15	Тирозин		
5	Гистидин	+++	+++		? (соответствует местонахождению триптофана)	+++	++
6	?	+++	+++			+++	++
7	Аспарагиновая кислота	+++	+++	16	Метионин	++	++
8	Глицин	+++	+++	17	Валин	++	++
9	Треонин	++	++	18	Фенилаланин	+++	++
10	Глютаминовая кислота	++++	++++	19	Лейцин	++	++
				20	Изолейцин		
11	?	++	++				

от кур, содержащихся в течение года в различных условиях—в батарейны клетках и на выгулах, но получавших одинаковый рацион; иными слов ми, содержание кур в батарейных клетках не оказывает отрицательно влияния на аминокислотный состав белков яйца.

Институт физиологии
Академии наук АрмССР

Поступило
20 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. П. Блаунт, Клеточное содержание кур, ИЛ, 1957. [2] А. А. Бер зовский, М. Ф. Перетурина и А. А. Кострова, Специальный сил в рационе кур, Птицеводство, № 7 (1954). [3] Н. В. Пигарев, Выращивание цыпл и содержание кур в клетках, М., 1955. [4] С. И. Сметнев, Повышение продукти ности кур путем круглогодового комплектования стада, М., 1944. [5] Р. С. Уорне Яичный протеин (в кн. Бейки Биохимия белковых веществ, под ред. Нейрата и Бейки), И 1958. [6] G. Olderton, H. Fevold, Arch. Biochem., 8, № 415 (1945). [7] H. F vold, A. Laustern, Arch. Biochem., **11**, № 1 (1956). [8] H. D. Kay, P. G. Ma shal, Biochem. J., **22**, № 1264 (1928). [9] D. K. Mecham, H. S. Olcott, J. A Chem. Soc., **71**, 3670 (1949). [10] K. H. Slotta, V. Primosigh, Nature, **168**, 696 (195

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. А. МИРОСЛАВОВ

К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ НЕГОЛОВЧАТЫХ ИХОМ ЧАШЕЛИСТИКОВ ЦВЕТКА MELAMPYRUM NEMOROSUM L.

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 26 XII 1958)

Известно, что роль так называемых простых (неголовчатых) трихом жизни растений чрезвычайно многообразна. Они могут защищать растение сильного нагревания ([1]) или охлаждения, быть средством для распростра-ния семян и плодов, защищать от животных ([2]) и т. д., но все эти функции ихомы, как правило, выполняют уже в то время, когда их клетки мертвы. ль живых трихом еще почти не изучена. Однако некоторые авторы [7]) полагают, что волоски выполняют важную функцию в общем цикле фи-ологических процессов несущих их органов. По Штруггеру ([8]), живым лоскам свойственна более высокая кутикулярная транспирация, чем идермальным клеткам. Он полагает, что у основания волосков имеются рпления субмикроскопических пор. Оберт ([9]) нашел, что клетки воло-ов имеют более высокое осмотическое давление, чем клетки эпидермиса. основании этого он считает, что живые трихомы должны способствовать редвижению воды и растворенных в ней минеральных солей. О том, что ивые трихомы могут оказывать влияние на ход физиологических процес-в несущих их органов, говорят также следующие наблюдения. Первые ления клеток при образовании перидермы начинаются, как правило, под лосками ([7]). Заложение меристематических очагов у листьев герани при ве-гативном размножении также протекает в клетках, расположенных под три-мами ([10]). Интересно, что клетки волосков многих растений бывают липлоидными (они могут быть 256-плоидными) ([11]).

Изложенные выше указания побудили нас провести исследования со-яния живых трихом на ранних стадиях развития несущего их органа с тем, обы сделать попытку ближе подойти к пониманию их физиологической роли.

В качестве объекта были взяты трихомы цветка растений из сем. Scro-ulariaceae. Прежде всего изучалось распределение волосков на поверхности ганов у 92 видов растений. Оказалось, что трихомы, как правило, распре-пяются по ходу жилок. Между жилками их бывает значительно меньше. шь в тех случаях, когда волоски образуют сплошной войлочный покров, и распределяются более или менее равномерно по всей поверхности ор-на.

Далее исследовалось развитие волосков на чашелистиках Melampyrum morosum L., Veronica gentianoides Vahl., Digitalis grandiflora Mill.

Изучение проводилось анатомическим методом на живом материале. раллельно применялась цитологическая методика. Фиксировался мате-ал по Навашину, окрашивался — по Модилевскому. При исследова-и бралась средняя часть чашелистика, около центральной жилки.

В качестве примера приведем материал по развитию неголовчатых три-м чашечки цветка Melampyrum nemorosum.

На ранней стадии развития бутона, сразу же после заложения зачатков олоцветника, в качестве первой дифференциации в эпидермисе чашелисти-в наблюдается вытягивание отдельных клеток в радиальном направлении.

Затем эти клетки, несколько возвышающиеся над соседними, делятся тан гентальными перегородками, образуя зачаток волосков. Последние быстр растут, вытягиваясь преимущественно в длину. Клетки волосков, распо лагающихся над жилками, претерпевают еще ряд делений,— волосок ста новится многоклеточным. На пластинке чашелистика, между жилками, рас полагаются главным образом мелкие трихомы, состо ящие из 1—2 клеток. Вскоре после завершени делений в клетках волосков становятся заметным зеленые пластиды. Клетки очень сильно вакуолизи руются. Появление в волосках хлоропластов сов падает приблизительно с дифференцировкой первы сосудов в прокамбиальных тяжах. В это время в кле ках эпидермиса по-прежнему не наблюдается диф ференцировки и нельзя еще выделить из одинаковы по структуре клеток те клетки, из которых в дальней шем сформируются устьица. Производящие устьи клетки становятся заметными в то время, когд клетки волосков заканчивают дифференциацию (рис. 1) Несколько раньше в клетках эпидермиса отмечаетс появление хлоропластов. К моменту полного форми рования устьиц чашелистик достигает значительны размеров, увеличиваясь во много раз. После того ка устьичный аппарат полностью сформируется, пласти ды и ядра в клетках трихом начинают разрушаться С дальнейшим ростом чашелистиков процесс разру шения содержимого клеток волосков прогрессирует Происходит утолщение кутикулы и клеточных об лочек. При этом клетки трихом покрываются боле тонким слоем кутикулы, чем клетки эпидермиса. Ку тикула апикальных клеток становится бугорчатой Наружные стенки клеток эпидермиса утолщаются меньше, чем наружные стенки клеток трихом. Посл опадения венчика ядра в клетках волосков разру шаются. Хлоропластов уже нет. В общем клетк трихом находятся в стадии отмирания, тогда ка клетки эпидермиса вполне жизнеспособны, с хорош выраженными хлоропластами и нормальными ядрам Следовательно, трихомы начинают дифференциро ваться раньше других клеток и проходят быстре цикл своего развития. Особого внимания заслужи вает, на наш взгляд, то обстоятельство, что трихом дифференцируются значительно раньше устьичног аппарата, на много увеличивая испаряющую повер ность несущего их органа.

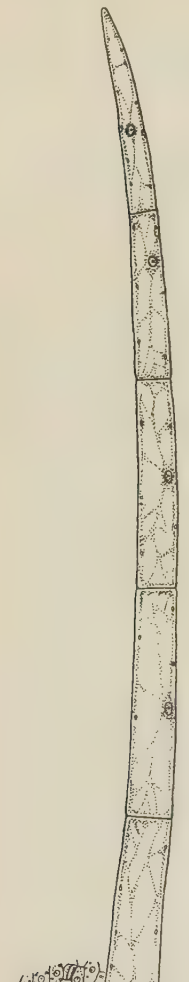


Рис. 1. Трихом чашелистика Melampyrum nemorosum L. в момент заложения устьиц

Поскольку трихомы главным образом располага ются над жилками, составляя с последними как б единую водопроводящую систему и, развиваясь н очень ранних стадиях несущего их органа, значител но увеличивают его поверхность, можно предпол жить, что волоски должны способствовать увелич нию интенсивности транспирации молодого органа, особенно в тот п риод развития, когда его устьица еще не функционируют и имеет мес лишь кутикулярная транспирация.

Для определения кутикулярной транспирации живых трихом нами бы использован метод Штруггера ([8]), который заключается в следующем: п бег или отдельный орган срезается под водой и ставится в водный раство флюорохрома (в данном случае применялся сульфат берберина). Красител вместе с током воды распространяется по тканям растения и, увлекаемы

оцессом транспирации, накапливается на поверхности органа. В тех ме-
х, где интенсивность кутикулярной транспирации выше, красителя на-
пливается больше, и при рассматривании под флюоресцентным микро-
опом эти места светятся сильнее. Нами таким методом определялась ку-
кулярная транспирация у Melampyrum nemorosum L., Euphrasia tata-
a Fisch., Veronica longifolia L.

Для опытов брались молодые побеги с живыми волосками и ставились водный раствор сульфата берберина (1 : 1000) на 10—12 час. Затем они ссматривались под флюоресцентным микроскопом и фотографировались. ихомы флюоресцировали значительно интенсивнее клеток эпидермиса ис. 2). При фотографирова-
и контрольных (неокрашен-
х) органов с такой же выдер-
кой и такими же условиями
вещения, как и окрашенных,
имок не получался, так как
юоресценция их очень слаба
сравнению с окрашенными.
ледует указать, что отмираю-
е трихомы часто сильно
юоресцируют и без окраски.)

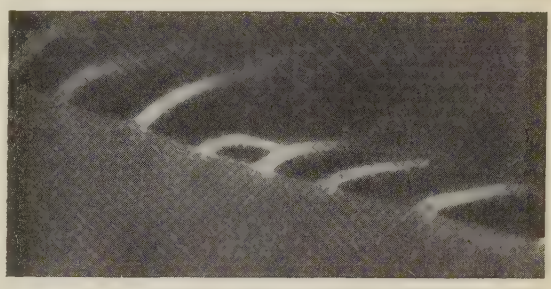


Рис. 2. Фотография трихом Veronica longifolia L. при опыте с сульфатом берберина

Кроме вышеописанного мето-
, который в известной мере
ляется косвенным, прово-
лось прямое определение
доудерживающей способно-
и двух форм одного вида Veronica scutellata L., произрастающих в одина-
вых экологических условиях. Одна форма имела очень сильное опушение,
угая — почти не опушена. Водоудерживающая способность определялась
едующим образом: одновременно срезались примерно одинаковые молодые
точки растений этих форм (когда на них было много еще живых трихом),
через 1 мин. после срезания и через каждые 5 мин. в течение последую-
их 25 мин. проводилось взвешивание этих веточек на торзионных весах.
тем подсчитывалось количество испаренной влаги на 1 г сырого веса.
ыт ставился в 10 повторностях, в конце августа, в солнечный полдень.
всех случаях опушенные веточки испаряли больше. Если принять коли-
ство испаренной влаги опушенной формой за 100%, то неопушенные формы
среднем испаряли 80%. Было заметно на глаз, что опушенные формы бы-
ее теряют тургор. Систематическая близость взятых форм и одинако-
е условия произрастания позволяют, по-видимому, отнести разницу
водоудерживающей способности этих форм за счет различия в опушении.
ледовательно, увеличение испарения влаги более опушенной формой про-
ходит, вероятно, за счет кутикулярной транспирации живых трихом.

Таким образом, наблюдениями установлено следующее:

1. Чашелистики проходят довольно значительный этап своего развития
го время, когда устьичный аппарат еще не функционирует и имеет место
шь кутикулярная транспирация.

2. Заложение волосков начинается на самых ранних стадиях развития
шелистиков, задолго до формирования устьиц.

3. Развиваясь очень быстро, волоски скоро достигают значительных
змеров и сильно увеличивают испаряющую поверхность органа.

4. Кутикулярная транспирация живых трихом выше, чем клеток эпи-
омиса.

5. Трихомы, как правило, распределяются по ходу жилок.

Указанные данные позволяют сделать заключение о возможной роли
вых трихом в транспирации органа, особенно на ранних стадиях его
звития, до формирования устьичного аппарата, когда имеет место лишь
тикулярная транспирация. Исходя из общеизвестного представления

о том, что транспирация является одним из существенных факторов, обеспечивающих передвижение воды и питательных веществ, мы можем признать за волосками существенную физиологическую роль, которая должна заключаться в содействии передвижению питательных веществ к молодому растущему органу.

Настоящее исследование выполнено под руководством проф. В. Г. Александрова, которому автор выражает благодарность за помощь в работе.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. Baumert, Beitr. Biol. Pflanzen, 9, H 2 (1907). [2] И. П. Бородин, Курс анатомии растений, 1938. [3] В. Г. Александров, О. Г. Александров, ДАН, **29**, № 3 (1940). [4] В. Г. Александров, Н. В. Первухина, Морфология и анатомия растений, в. 3, сер. 7 (1952). [5] В. Г. Александров, М. И. Савченко, Морфология и анатомия растений, в. 2, сер. 7,1 (1951). [6] F. Netolitzky, Handb. d. Pflanzenanatomie, Lief. 29, 4 (1932). [7] F. Lier, Am. J. Bot. **42**, № 10 (1955). [8] З. Штруггер, Практикум по физиологии растительных клеток и тканей, 1953. [9] J. Oberth, Osterr. Bot. Zs., **74** (1925). [10] P. Prevot, Rev. scient., Ann. **86**, Fasc. 5 (1948). [11] Tschermak-Woess, G. Hasitschka, Osterr. bot. Zs., **101** (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. Г. КАРМАНОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ АВТОМАТИКИ И КИБЕРНЕТИКИ К РАСТЕНИЕВОДСТВУ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 25 X 1958)

При выращивании растений как в естественных, так и в тепличных и даже лабораторных условиях — когда возможно поддерживать основные факторы роста и развития растения на определенном уровне, нет уверенности, что растение действительно в каждый момент времени находится в условиях, обеспечивающих его наивысшую продуктивность.

Характеризуя внешние условия роста и развития растений, можно говорить лишь о средних благоприятных или неблагоприятных условиях за сравнительно большой промежуток времени. Между тем для получения максимально возможной продуктивности организма необходимо непрерывно следить за происходящими в нем обменными процессами и так корректировать внешние условия, чтобы они соответствовали его наибольшей жизнедеятельности.

У теплокровных животных имеется следящая за их состоянием система регуляции, согласовывающая условия существования с общим процессом жизнедеятельности — автоматически работающая, следящая, координирующая и управляющая система, которой нет у растений. Нервная система высших организмов способна не только отвечать на внешние раздражения, но и регистрировать, запоминать их и отвечать на них с образованием условных и безусловных рефлексов. Человеческому организму свойственно, кроме того, и логическое сопоставление, что дает возможность сознательно реагировать на внешние раздражения. Способность к саморегулированию предполагает наличие не только системы восприятия, но и системы исполнения. Последней в силу особенностей эволюции почти не имеется у растительных организмов.

Современные средства автоматики, используя принципы кибернетики, позволяют снабдить растительные и другие простейшие организмы аппаратурой, следящей за отдельными процессами, регистрирующей их и согласовывающей воздействие внешних условий с физиологическим состоянием организма. Эта аппаратура будет, таким образом, выполнять некоторую функцию нервной системы и мышечной ткани.

В настоящей работе будут изложены результаты применения созданной нами аппаратуры для управления световым режимом растений фасоли по программе, задаваемой самим растением.

Для управления световым режимом был выбран процесс транспирации, при котором мы имеем возможность непрерывно и неограниченно долго следить без нарушения нормальной деятельности листа. Как и в предыдущих наших работах ([1-3]), для определения транспирации нами были применены оба метода: температурный и гигрометрический. Процесс транспирации не мог бы быть положен в основу управления, если бы он следовал только за окружающими растение физическими условиями. Но как уже указывалось нами ранее, интенсивность транспирации и при постоянстве внешних условий не остается постоянной, а подчиняется определенным биологи-

ческим закономерностям. Так, для фасоли сорта «Робюст», выращиваемо при освещении люминесцентными лампами, было установлено наличие дне ного хода транспирации с максимумом через 5—7 часов после начала о вещения и общей продолжительностью в 13—14 часов. К концу этого п риода транспирация прекращается и при продлении освещения не возо новляется. При более коротком фотопериоде, менее 10—12 часов, трансп рация растений начинается еще в темноте и к концу указанного срока о вещения полностью не прекращается.

В нашем случае автоматическая система, следящая за транспирацие включала свет как только транспирация начиналась в темноте и выкл чала его при достижении транспирацией на свету ночного уровня. Таким о разом, растение, при помощи приданной ему аппаратуры, стало способны устанавливать для себя как соотношение продолжительности дня и ноч так и общую продолжительность суток.

Растение фасоли вначале выращивалось на непрерывном освещени люминесцентными лампами вплоть до образования первых листьев. С это момента начиналась регистрация транспирации. Как уже указывало в наших прежних работах ([4], [5]), транспирация у растений, выращиваемы при непрерывном освещении, как правило, очень мала и более или мен постоянна во времени. По истечении суток регистрации транспирации н свету растение выдерживалось сутки в темноте. Как мы убедились, в э время растение продолжает равномерно транспирировать примерно с то же интенсивностью, что и при непрерывном освещении, и никаких скачк образных повышений испарения не происходит. При таком однообразно световом режиме растение оказалось не способным к саморегуляции. П этому мы перевели растение на режим с ежесуточным световым периодо в 4 часа и темновым периодом в 20 часов, т. е. оно ставилось в условия яв малой длительности светового и заведомо большого темнового период В первый светлый 4-часовой период транспирация у опытных растений сра немного возросла и оставалась на таком уровне в течение всего светово промежутка времени. После выключения света интенсивность транспираци резко уменьшилась, через 15—20 минут достигла постоянного значени и далее оставалась на этом уровне в течение всего дальнейшего темново периода.

На второй день транспирация сразу после включения света возрос примерно втрое по сравнению с первым 4-часовым световым периодом и дальнейшем продолжала постепенно нарастать. На третий день растен впервые включило себе свет после 16 часов темноты и тем самым переш к 8-часовому периоду освещения, так как в этот день еще сохраняло ручное выключение света.

В дальнейшем растению была предоставлена возможность полност контролировать и момент включения и момент выключения света. При эт длина светового периода продолжала нарастать и в конечном счете чер 5—7 суток стала равной 14 ± 1 час., а длина темнового периода сократила до 10 ± 1 час. Таким образом, растение фасоли, управляя продолжител ностью светового и темнового периода через процесс транспирации, уст новило себе 14- и 10-часовые периоды света и темноты. Чрезвычайно инт ресно, что при этом общая сумма часов «суток» оказалась очень близк к продолжительности солнечных суток. Это наблюдалось как в начальны период опыта, так и после установления постоянного ритма.

То, что растение самостоятельно, через посредство приданной ему а паратуры установило себе «суточный» ритм, практически равный солне ному для средних широт, является, по нашему мнению, проявлением вну ренних ритмов физиологических процессов (в данном случае транспираци сложившихся в результате процесса эволюции, наследственно закрепленн и отражающих постоянные условия среды.

Следует особенно подчеркнуть, что в наших экспериментах осуществл лось самое тщательное наблюдение за сохранением неизменными всех остал

их условий помимо освещения, которые могли бы маскировать проявление следуемых закономерностей и функциональных связей. При указанных словиях полученный результат служит надежным свидетельством достоверности ранее полученных и опубликованных нами материалов, так как ли бы все изменения в транспирации следовали только за изменениями словий внешней среды, то невозможно было бы построить аппаратуру, ответствующую поставленной задаче.

Таким образом, современные средства автоматики позволили снабдить стения аппаратурой, следящей за процессом транспирации, регистрирующей ее и согласовывающей световой режим с этим физиологическим процессом. Это позволило искусственно устранить основной недостаток, присущий растительным организмам, — полную зависимость от условий среды. стения оказались способными выполнять некоторые функции, присущие высшим организмам. Система восприятия — рецептор представлена данном случае искусственными чувствительными элементами, изменение показаний которых пропорционально интенсивности транспирации. игнал от чувствительного элемента передается в аппаратуру, которая регистрирует, следит за транспирацией и дает сигнал к изменению условий аналогично действию нервной ткани животных. Далее этот сигнал приводит к определенному изменению внешних условий посредством исполнительных устройств, питаемых от электрической сети, что аналогично функции мышечной ткани. Питающая исполнительные устройства электрическая ть подобна энергетическим ресурсам мышечной ткани, в которых она заключена в определенных химических веществах, переходящих в другие при образовании химической формы энергии в механическую.

Пример использования следящей системы, приводимый в настоящей боте, связывает лишь один физиологический процесс — транспирацию олько с одним световым воздействием, вернее даже с одной стороной действия, — ритмичностью. Тем не менее ясно, что предоставляются неограниченные возможности координации многих физиологических процессов с любым внешним воздействием и в любом сочетании.

Для практики выращивания растений, особенно в условиях закрытого унта, это означает, что тепловой и все стороны светового режима, режим ажности (почвы и воздуха) и минерального питания (качественный и количественный) и другие могут быть согласованы в каждый промежуток емени с проходящими в растениях физиологическими процессами и управться ими.

Делом человека остается настроить аппаратуру так, чтобы были обеспечены изменения условий в такую сторону, которая соответствует наивысшей одуктивности растений.

В заключение хочется указать, что применение следящей, регистрирующей и координирующей аппаратуры, использующей принципы кибернетики, ляется новым методом в физиологии растений, способным ускорить получение результатов и повысить их достоверность при сокращении числа торностей.

Поступило
8 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Карманов, ДАН, 77, в. 5 (1951). [2] В. Г. Карманов, Диссертация, 1957. [3] В. Г. Карманов, С. Л. Пумпянская, Биофизика, 1, в. 1 (1956); журн., 41, № 3 (1956). [4] В. Г. Карманов, С. Л. Пумпянская, Агрогия, № 6 (1956). [5] В. Г. Карманов, Бюлл. информ. Агрофиз. инст., № 4 8).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ЗООЛОГИЯ

М. Н. РУСАНОВА

О ХАРАКТЕРЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ РАЗЛИЧИЙ МЕЖДУ БЕЛОМОРСКИМИ И БАРЕНЦЕВОМОРСКИМИ BALANUS BALANOIDES LINNÉ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 11 II 1959)

Известно, что сильное летнее прогревание верхнего слоя воды в Белом море служит причиной ускорения многих биологических процессов у его обитателей ([3], [4]). В результате этого многие беспозвоночные Белого моря отличаются от тех же видов в Баренцевом море ускоренным ростом (в течение всей жизни или только в первые годы ее), более ранним наступлением половой зрелости и повышенной плодовитостью (индивидуальной или только относительной). Разумеется, что сказанное относится только к тем видам, населяющим мелководья, у которых рост и созревание половых продуктов протекает летом, в период наибольшего прогревания воды.

Опубликованные на этот счет материалы ([3], [5], [8]) далеко не во всех случаях достаточны по количеству, при обработке их допущены методические погрешности*, и они не всегда обработаны статистически. Все это вместе взятое нередко вызывает сомнение в достоверности выводов об основных биологических особенностях беломорской фауны.

Перед автором стояла задача собрать и статистически обработать массовый материал по биологии одного из наиболее обычных представителей литоральной фауны — усоногого рачка Balanus balanoides Linné. Выбор этого вида в качестве объекта исследования обусловлен, с одной стороны, возможностью беспрепятственного сбора материала и, с другой, — наличием в распоряжении автора больших материалов, собранных на Восточном Мурмане В. В. Кузнецовым.

Здесь излагаются результаты наблюдений, проведенных в течение осени 1957 г. и зимы 1958 г. на южном берегу Кандалакшского залива Белого моря в районе мыса Картеш. Поэтому в своих выводах автор ограничивается лишь названным участком Белого моря и не делает попытки к распространения на весь водоем.

Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт (табл. 1), что максимальная длительность жизни беломорских и баренцевоморских балянусов оказалась пока одинаковой (13 лет), а размеры тела рачков в Белом море значительно меньше и при сравнении средних по всему материалу и в любом из сравниваемых местообитаний.

Иначе обстоит дело в отношении плодовитости. Средние по всему материалу для обоих водоемов практически одинаковы, так как имеющиеся между ними различия лежат в пределах ошибки. При сравнении плодовитости особей по отдельным местообитаниям обнаруживается в одних с

* Имеется в виду работа А. И. Савилова ([8]), основанная на измерении диаметра основания домика балянусов. Учитывая чрезвычайно широкую изменчивость формы домика, брать такое измерение в качестве критерия для суждения о скорости роста вовсе не представляется возможным. Так, например, при диаметре домика 11 мм объем его, в зависимости от формы, колеблется в одном и том же местообитании у разных особей от 90 до 308 мм³. Отсюда следует, что при отсутствии каких-либо изменений диаметра основания объем домика может увеличиться более чем в 3 раза.

их перевес на стороне мурманских, а в других — на стороне беломорских бей. Интересно, что если на открытых берегах различия в плодовитости рманских и беломорских особей весьма незначительны и статистически остоверны*, то на закрытых участках литорали при значительно меньших размерах тела плодовитость беломорских особей более чем в два раза евышает плодовитость мурманских. Объяснение этого факта лежит, видно, в более сильном летнем прогревании закрытых участков белоской литорали, не прерываемом внезапными похолоданиями, что наблюдается здесь на открытых берегах (при длительных сгонных ветрах).

Характерной чертой беломорских балянусов служит резкое увеличение осительной плодовитости, что четко выражено как более высоким коэффициентом регрессии (R), так и увеличением числа зародышей на единицу а. В этой связи уместно напомнить, что несмотря на более интенсивное, на Мурмане, размножение, численность беломорских балянусов и плотность их поселений значительно меньшая.

Корреляция между размерами тела и плодовитостью в Баренцевом Белом морях в общем одинакова, но по отдельным местообитаниям чаще ее высокая в Белом море, причем различия в таких случаях обычно тистически вполне достоверны.

К материалам табл. 1 следует добавить, что биологические различия жду беломорскими и мурманскими балянусами, конечно, не исчерпываются занным. Беломорские балянусы отличаются от баренцевоморских более ним наступлением половой зрелости и значительно меньшими размеми тела впервые размножающихся особей. Если на Восточном Мурмане овая зрелость балянусов наступает на 2—3 году жизни, то, по нашим людениям, в Белом море это происходит на 1—2 году жизни, т. е. в том возрасте, как и у берегов Западной Европы ([9–11]). Правда, лето 1957 г. ичалось необычайно сильным прогревом прибрежных вод, а количество бей, созревающих к концу первого лета жизни, было сравнительно неьшим (6,4% к общему числу особей этой возрастной группы), и, тем не ее, сам по себе факт ускорения полового созревания в Белом море не вызывает сомнения. К этому еще добавим, что на второе лето жизни здесь множается уже 40,7% особей, тогда как на Мурмане в годы с большими плитудами температурных колебаний размножающихся особей в этом расте не бывает вовсе, а в годы с малыми амплитудами размножается до % особей. Особей, размножающихся к концу первого лета жизни, на Мурне не найдено ([2]).

Кроме того, как уже сказано, половая зрелость беломорских особей тупает при сравнительно более мелких размерах тела, чем на Мурмане: азличных местообитаниях района исследований объем тела самых мелких множающихся особей колебался от 10 до 54 мм^3, тогда как на Мурмане — 51 до 104 мм^3 ([2]). Это еще раз противоречит утверждению некоторых авто- ([1, 6–8]) о так называемом постоянстве минимальных размеров половых особей и прямой зависимости плодовитости от скорости роста. Так, пример, А. И. Савилов ([8]) считает, что половая зрелость беломорских янусов, независимо от возраста, не наступает, если диаметр домика не достигает 5 мм. В наших сборах 3% размножающихся особей (17 из 569 изученных) имели диаметр основания менее 5 мм, а самые мелкие из них — диаметр 3 мм. Чтобы яснее представить фактический размер таких размножающихся особей, укажем, что при диаметре основания домика в 5 мм объем тела составляет 26—29 мм^3, а при диаметре 3 мм 10—12 мм^3.

---

* Степень достоверности здесь и во всех других случаях для сравниваемых величин определялась формулой:

$$\frac{T_1 - T_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}} > 3.$$

Таблица 1

Размеры тела размножающихся особей и их плодовитость у Balanus balanoides Linné на литорали Восточного Мурмана и Кандалакшского залива Белого моря

Место наблюдений	n	Объем домика, мм³			Индивидуальная плодовитость			Корелляция между размером домика и плодовитостью ($r \pm m_r$)	Регрессия для плодовитости ($R \pm m_R$)	Число зародышей на 1 см³ тела	Максимальный возраст, лет
		$M \pm m$	$\sigma \pm m_\sigma$	$V \pm m_v$	$M \pm m$	$\sigma \pm m_\sigma$	$V \pm m_v$				
Восточный Мурман											
Разные местообитания	357	333±10	197±7	59,2±2,9	1603±74	1418±53	88,5±5,3	+0,60±0,04	4,32±0,32	4809	13
Открытые и полуоткрытые берега	187	397±15	210±11	52,9±3,4	2188±114	1565±84	71,1±5,2	+0,60±0,05	4,47±0,44	5114	13
Закрытые берега	170	264±12	155±8	58,7±4,2	959±60	775±42	80,8±6,7	+0,31±0,07	1,55±0,36	3635	11
Скалы на открытых и полуоткрытых берегах	92	458±22	209±15	45,6±4,0	3005±205	1970±142	65,6±6,6	+0,79±0,04	7,44±0,61	6551	7
Каменистые россыпи на открытых и полуоткрытых берегах	89	337±22	203±14	60,2±5,9	1408±95	896±64	63,6±6,4	+0,22±0,10	0,97±0,49	4168	13
Скалы на закрытых берегах	-	-	-	—	—	—	—	-		—	—
Каменистые россыпи на закрытых берегах	85	285±14	122±9	42,8±3,8	1232±103	950±73	77,1±8,8	+0,42±0,09	3,27±0,73	4324	11
Каменистые россыпи на закрытых и регулярно опресняемых участках	70	239±17	146±12	61,1±6,8	743±74	624±53	84,0±11,0	+0,26±0,11	1,11±0,60	3106	8
Белое море											
Разные местообитания	569	158±5	111±3	70,5±2,9	1539±50	1196±35	77,7±3,4	+0,58±0,03	6,26±0,37	9742	13
Открытые и полуоткрытые берега	344	129±4	82±3	63,5±3,2	1971±46	854±32	43,4±1,9	+0,69±0,03	7,18±0,40	15216	13
Закрытые берега	179	174±5	72±14	41,4±2,2	2051±87	1192±63	58,1±3,9	+0,62±0,04	10,26±0,98	11793	11
Скалы на открытых и полуоткрытых берегах	211	147±5	78±4	53,1±3,2	1342±56	820±40	53,7±3,3	+0,62±0,04	6,51±0,57	9126	13
Каменистые россыпи на открытых и полуоткрытых берегах	137	95±7	84±5	88,4±8,6	758±68	787±48	103,8±11,3	+0,77±0,04	7,21±0,54	7979	12
Скалы на закрытых берегах	67	166±6	75±6	45,0±4,6	2289±171	1400±121	61,2±7,3	+0,65±0,07	12,14±1,73	13734	7
Каменистые россыпи на закрытых берегах	112	179±6	69±5	38,7±2,9	1937±102	1077±75	56,6±4,8	+0,58±0,06	9,05±1,20	10847	11
Каменистые россыпи на закрытых и регулярно опресняемых											

Изложенное позволяет сделать следующие выводы:

1. Максимальная длительность жизни балянусов на южном берегу Кандалакшского залива и на Восточном Мурмане одинакова (13 лет).

2. Размеры тела размножающихся балянусов в Белом море (M = от до 179 мм^3) значительно меньше, чем у балянусов Восточного Мурмана (=от 239 до 458 мм^3).

3. Различия в размерах индивидуальной плодовитости беломорских и баренцевоморских особей невелики и статистически не достоверны. Относительная плодовитость у беломорских особей (от 9126 до 15216 зародышей на 1 см^3 тела) значительно более высокая, чем у мурманских (от 3106 до 5151 зародыша на 1 см^3).

4. Беломорские балянусы отличаются от баренцевоморских более ранним наступлением половой зрелости и меньшими размерами тела впервые размножающихся особей.

Таким образом, условия Белого моря, по сравнению с условиями прибрежных вод Восточного Мурмана, замедляют рост балянусов и одновременно с этим ускоряют их развитие и увеличивают интенсивность деятельности половых желез.

Беломорская биологическая станция
Карельского филиала Академии наук СССР

Поступило
4 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Васенцов, Зоол. журн., **13**, в. 3, 540 (1934). [2] В. В. Кузнецов, Уч. зап. общ. биол., **14**, № 6 (1953). [3] В. В. Кузнецов, Вопр. ихтиологии, в. 2, 7 (1954). [4] В. В. Кузнецов, Зоол. журн., **35**, в. 8, 1118 (1956). [5] В. В. Кузнецов, Автореферат диссертаций, Зоол. инст. АН СССР, 1956, стр. 1. [6] Г. В. Нигельский, Зоол. журн., **37**, в. 1, 41 (1958). [7] З. Г. Паленичко, Зоол. журн., в. 5, 411 (1947). [8] А. И. Савилов, Тр. Инст. океанол., **23**, 216 (1957). [9] Н. И. Тарасов, Г. В. Зевина, Фауна СССР, Нов. сер. № 69, Ракообразные, **6**, 1, 1 (1957). [10] H. B. Moor, J. Marine Biol. Assoc., **19**, № 2; **20**, № 2—3 (1934—1936). [11] Runnström, Berg. Mus. Aarb., № 5,1 (1925).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ЗООЛОГИЯ

И. Д. ШАПИРО

ВНЕКИШЕЧНОЕ ПИЩЕВАРЕНИЕ У ЛИЧИНОК НАСЕКОМЫХ, ЖИВУЩИХ В РАСТЕНИЯХ, И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 5 II 1959)

Внекишечная обработка пищи — явление давно установленное для многих насекомых. Оно описано у личинок Dytiscus и некоторых других хищных насекомых ([15]), у личинок эндопаразитических перепончатокрылых ([11]) и мясных мух ([14]). Выделяемые пищеварительные секреты лизируют животную ткань, что облегчает ее усвоение насекомыми. Экстраинтестинальное пищеварение сравнительно хорошо изучено также у кровососущих насекомых. Так, эктопаразиты, питающиеся кровью животных и человека, выделяют в кровь хозяина секреты своих слюнных желез. Влияние слюны кровососущих насекомых на покровы человека посвящены работы Е. Н. Павловского и А. К. Штейна ([8]). В ряде работ изучен механизм внекишечного пищеварения у растительноядных сосущих насекомых ([1], [7], [9], [12], [13], [16], [17]).

Колюще-сосущие насекомые инъецируют в растения ферменты, под действием которых в растениях происходят различные изменения обмена. Так, при сосании хлопчатника бахчевой тлей (Aphis frangulae Koch.) в листьях происходит гидролиз ди- и полисахаров в моносахара ([7]). Вокруг стилетов пшеничного клопа (Blissus leucopterus Say.) и вредной черепашки (Eurygaster integriceps Put.) внутри растения обнаруживается особое пространство, образованное выделениями слюнных желез ([1],[13]). Для крестоцветных клопов (род Eurydema) характерно выделение в растения ферментов, лизирующих клеточные структуры, а также вызывающих гидролиз крахмала и инвертирование сложных сахаров в простые ([9]).

Известно, что растения по-разному реагируют на введение в них секретов сосущими насекомыми. В местах повреждения образуются галлы и пятна, деформируются листья и стебли и т. д. Вместе с тем, для насекомых, живущих внутри растений, внекишечное пищеварение до настоящего времени описано не было. Однако проведенные нами исследования типов и характера повреждений стеблей ряда травянистых растений и листьев (минирование) показывают, что экстраинтестинальное пищеварение весьма широко распространено у личинок насекомых, живущих внутри растений. Наиболее отчетливо действие пищеварительных секретов насекомых на ткани растений проявляется у личинок некоторых мух. Так, в результате сочетания роюще-рвущих движений ротовых крючьев личинок с действием пищеварительных секретов, выделяемых насекомым на травмированные места, происходит лизис участков тканей зачаточных листьев и конусов нарастания злаков при их повреждении личинками шведской мухи (Oscinella frit L.). Анатомическое исследование поврежденных этим вредителем участков тканей кукурузы показывает, что в результате действия пищеварительных секретов личинок наряду с полным или частичным растворением клеточных структур идет разрушение хлоропластов, в результате чего участ-

листовых пластинок и конусов нарастания вокруг травм, нанесенных
ютями насекомого, остаются обесцвеченными ([10]). Подобные картины
виса удалось воспроизвести экспериментально в нашей лаборатории
М. Лисиной путем воздействия на листья и конусы злаков водной вы-
жкой из личинок шведской мухи. Исследование корней капусты и корне-
дов редиса, поврежденных капустной мухой (Hylemyia brassicae Bouché),
казывает, что травмированные челюстями этого насекомого ткани расте-
й окружены рядами лизированных клеток. При этом по мере удаления
места прохода личинки степень растворения клеточных структур осла-
вает, что указывает на диффузное действие секрета личинок в растениях.
ще более ярко действие пищеварительных секретов проявляется у личинок
нирующих мух, например у свекловичной минирующей мухи (Pego-
ia hyosciami Pz.). Секреты, выделяемые личинками свекловичной мини-
ющей мухи, способствуют наряду с лизисом участков паренхимы ее от-
лению от эпидермиса. В результате поврежденные листья покрываются
упными пузыревидными пятнами различной конфигурации. Гистологи-
ская картина изменения клеток паренхимы листа столовой свеклы в зоне
оникновения инъецированной нами в лист вытяжки из личинок свекло-
чной мухи свидетельствует о распаде и расслоении клеточных оболочек
дегенеративных изменениях в ядрах. Эти изменения выражаются в уве-
чении ядра примерно вдвое против нормы, в искажении его формы и по-
лении зернистости вокруг него. Такие явления наблюдались в несколь-
х рядах клеток, граничащих с местом введения вытяжки.

Тщательное рассмотрение характера и типов повреждений, причиняе-
х личинками стеблевых долгоносиков рода Apion и клубеньковых долго-
сиков рода Sitona, показало, что и у этой группы насекомых имеет место
некишечная обработка пищи. Так, личинки корневого капустного скрыт-
хоботника (Ceutorrhynchus pleurostigma Mash.) проделывают ходы в кор-
вой шейке и корнях крестоцветных растений не только с помощью челю-
ей, но и с помощью пищеварительных секретов. На это указывают иссле-
вания поперечных срезов через места проходов личинок. Эти проходы
аймлены несколькими слоями клеток, целиком и частично разрушенных
делениями насекомых. Стенки клеток, подвергшиеся воздействию секре-
в личинок скрытнохоботника, заметно утончаются.

По-видимому, внекишечное пищеварение является также характерным
для многих видов молей, гусеницы которых образуют в листьях мины,
пример для сиреневой моли (Xanthospilapteryx syringella F.) и капустной
ли (Plutella maculipennis Curt.).

Изучение и анализ поведения и способов питания личинок ряда видов
секомых, живущих в растениях, а также взаимодействия личинок насе-
мых с растениями дают нам основание считать, что внекишечное пищева-
ние является средством для более успешного внедрения насекомого-
разита в ткань хозяина, для его продвижения и жизни внутри тканей хо-
ина. Использование химических, лизирующих средств воздействия на
ивой субстрат особенно важно для видов насекомых, личинки которых вы-
ждены внедряться в растения, а также в тех случаях, когда насекомое
тается эмбриональными и слабо дифференцированными тканями, в ко-
рых энергично проходят формообразовательные процессы и где, как
азывает Г. Г. Коломыцев ([4]), имеет место повышенное внутритканевое
вление.

Таким образом, выделение насекомыми, обитающими в растительных тка-
х, секретов в ткани хозяина следует рассматривать как весьма важную
ологическую адаптацию, обеспечивающую им возможность существо-
ния в этих условиях.

В заключение следует отметить, что рассмотренные нами отношения меж-
личинками насекомых и кормовыми растениями весьма сходны с уже
исанными в литературе отношениями многих эндопаразитов животных
их хозяев ([3]), а также фитопатогенных паразитических грибов и пора-

жаемых ими растений ([2,5,6]). Во всех этих случаях внедрение паразито и их дальнейшее существование внутри хозяина осуществляется путе сочетания механического и биохимического воздействия паразита на хозя ина.

Всесоюзный институт защиты растений

Поступило
29 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Виноградова, Тр. Всесоюзн. инст. защиты растений, в. 9,73 (1958) [2] Э. Гойман, Инфекционные болезни растений, ИЛ, 1954. [3] В. А. Догель Курс общей паразитологии, изд. 2-е, Л., 1947. [4] Г. Г. Коломыцев, Вестн. Ленингр унив., № 3 (1951). [5] В. Ф. Купревич, Физиология больного растения Изд. АН СССР, М.— Л., 1947. [6] Н. А. Наумов, Болезни сельскохозяйственны растений, М.— Л., 1952. [7] З. Л. Невская, ДАН, **48**, № 5 (1945). [8] Е. Н. Пав ловский, А. К. Штейн, Вестн. микробиол. и эпидем., **2**, № 3—4 (1923) [9] И. Д. Шапиро, Сборн. раб. Инст. прикладн. зоол. и фитопатол., в 1,3 (1951) [10] И. Д. Шапиро, Н. Ф. Батыгин, Методические указания по учету поврежден ности кукурузы шведской мухой, 1957. [11] Б. Н. Шванвич, Курс общей энтомологии 1949. [12] W. C. Carter, Bot. Rew., **5**, 273 (1939). [13] A. C. Evans, Ann. Appl. Biol. **28**, 303 (1941). [14] R. Hobson, Biochem. J., **25**, 1458 (1931). [15] W. Nagel, Biol. Zbl **16**, 51, 103 (1896). [16] K. Smith, Ann. Appl. Biol., **13**, 109 (1926). [17] R. O Snelling, R. H. Painter, G. H. Parker, W. M. Osborn, U. S. Dept Agr. Tech. Bul., 585, 56 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Е. А. ПОЖИДАЕВ

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ЯИЧНИК КРЫСЫ НА РАЗВИТИЕ ЗАРОДЫШЕЙ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 8 I 1959)

Предпосылкой настоящей работы явились данные сравнительной и экс-ментальной эмбриологии о значении процессов, протекающих в ооци-во время проэмбрионального периода для последующего развития заро-ей ряда беспозвоночных, а также отдельных представителей типа хор-х (асцидии, ланцетник, амфибии). В результате этих процессов форми-ся морфологические оси организма с постепенным изменением свойств мы яйца вдоль этих осей и происходит дифференциация качественно ичных плазматических участков яйца с неодинаковым проспективным ением.

последнее время с помощью различных методов окраски на базофи-щелочную и кислую фосфатазы и др. получены данные о наличии ана-чных структурных изменений в ооцитах грызунов ([1-7]).

Учитывая важность периода онтогенеза, протекающего в яичнике, т. е. мбрионального его периода, определяющего основные свойства и план ития будущего организма, можно предполагать, что нарушение нор-ных условий развития ооцитов должно отражаться существенным об-м на последующем развитии организма. Однако экспериментальных ых по вопросу о значении условий развития ооцитов для развития эм-нов млекопитающих пока нет. Для изучения этого вопроса необходимо менить агент, который не вызывал бы гибели яиц в яичнике, но под дей-ем которого ооциты получили бы изменения, имеющие следствием на-ение нормального эмбриогенеза.

Ориентировочные опыты, проведенные с частичной перевязкой нервов ювеносных сосудов яичника, а также с введением в яичник гвоздичного а, дали отрицательные результаты: либо оплодотворенные яйца, про-дящие из таких яичников, развивались нормально, либо (при приме-и гвоздичного масла) происходила атрофия паренхиматозной ткани ника и облитерация устья яйцевода. Иные результаты получены с вве-ем каменноугольной смолы.

Опыты проведены на половозрелых белых крысах. Масляная эмульсия енноугольной смолы в количестве менее 0,1 мл вводилась в корковое ество левого яичника молодых нерожавших самок (правая сторона тела кила контролем) путем прокола его поверхности либо со стороны по-и капсулы, либо через ворота яичника. Для этого под эфирным нарко-на спинной стороне тела в поясничной области делался небольшой раз-к которому подводился яичник на мезоварии, и в него шприцем вводи-эмульсия смолы. Всего прооперировано 100 крыс. Через различные и после операции самки вечером сажались в клетку с самцами. Крите-наступления беременности служило присутствие сперматозоидов во алищных мазках, взятых на следующее утро. Самки убивались на 7, 8, 1, 12, 13, 16, 17 и 20-й дни беременности. При этом сосчитывались желтые в яичниках и плодовместилища в рогах матки и определялось количе-живых и мертвых плодов.

Яичники фиксировались жидкостью Буэна и ценкер-формолом; посл обычной обработки они микротомировались и окрашивались железным гем токсилином по Ясвоину, по Маллори и азур-2-эозином.

У подопытных крыс наблюдались нарушения развития зародышей в л вых рогах матки; они выражались в снижении процента имплантации яи на 9,97% и повышении процента гибели имплантировавшихся зародыше на 11,4% по сравнению с зародышами в рогах матки противоположной ст роны тела (табл. 1). Заметим, что гибель имплантировавшихся зародыше

Таблица 1

Действие введения каменноугольной смолы в яичник крысы на развитие зародыш (в опыт взяты 100 беременных крыс)

Стороны тела	Число желтых тел	Число зародышей	Процент имплантации	Число живых зародышей		Число мертвых зародышей	
				абс.	%	абс.	%
Подопытная	515	414	80,38±1,73	355	85,51±1,72	60	14,49±1,
Контрольная	539	487	90,35±1,26	472	96,92±0,24	15	3,08±0,
Разность и ее ошибка			9,97±2,99		11,41±1,96		11,41±1,

происходит преимущественно в период с 6 по 12 день беременности, к это наблюдается и в результате воздействия иных патогенных агентов беременное животное ([8–10]).

У 35 крыс (из 100) различий между плодами подопытной и контрольн сторон тела не было обнаружено, что, вероятно, в значительной ме объясняется неудачными операциями, при которых деготь из раневого хо выталкивается кровью, а также тем, что овуляция может произойти из уч стков, удаленных от воспалительного очага. Поэтому можно думать, ч действительная разница в числе имплантаций и мертвых зародышей матках подопытной и контрольной сторон тела значительно превыша приведенные цифры.

То, что причиной нарушения беременности является не реакция слизист оболочки матки на возможное попадание небольших количеств смолы полости капсулы в полость матки по яйцеводу, доказывают опыты введен смолы в яичник через ворота яичника без нарушения его герминативно эпителия (23 крысы). И в этих условиях опыта процент имплантац зародышей и мертвых плодов в левом роге матки (сторона операц оказался тем же, что и при введении смолы со стороны капсу свария.

Об этом же говорит отсутствие закономерности в локализации мертв плодов по длине матки: у овариального конца матки в наших опытах пог ло 13 зародышей (21,7% к общему числу погибших), 33 мертвых зароды (55%) располагались, чередуясь с вполне нормальными, а у 8 крыс в р матки, соответствующем яичнику, подверженному альтерации, погиб все эмбрионы (14), что составляет 23,3% от общего числа погибших зарод шей. Таким образом, причиной гибели зародышей не является смола, павшая в матку по яйцеводу, так как в этом случае естественно было бы ож дать наибольшего процента гибели эмбрионов в ее овариальном конце, слизистая оболочка матки в первую очередь подвергалась бы раздража щему действию.

Если распределить подопытных крыс по срокам между операцией и лодотворением, то, как видно из табл. 2, при оплодотворении в первые 4 д нарушения беременности выявлены у 86,7% крыс; с удлинением интерв этот процент постепенно снижается и через 30 дней равен 53,9%. Более сокий процент нарушений беременности при оплодотворении в первые д

ле операции, возможно, объясняется тем, что наиболее чувствительны овреждающему действию зрелые яйца, фолликулы которых овулируют лижайший эстральный цикл, молодые же ооциты менее чувствительны. этом же свидетельствуют данные Л. и В. Рессел ([11]): при облучении небе-енных мышей дозой в 400 г наивысшая точка кривой гибели эмбрионов ходится на момент облучения осредственно перед оплодотво-ием.

Таблица 2

Влияние введения каменноугольной смолы в яичник крысы на развитие зародышей

Число дней от операции до оплодотворения	Общее число беременных крыс	Число крыс с нарушением развития	
		абс.	%
1—4	15	13	86,7
5—8	44	27	61,3
10—20	28	18	64,3
22—35	13	7	53,9
Сумма	100	65	

Приведенные цифры частоты ушений беременности в зависи-ти от интервала между опера-й и оплодотворением указывают же на то, что операционная вма яичника не должна играть ьшой роли в патогенезе выяв-ных нарушений беременности. Для изучения реакции желтых и ооцитов на присутствие смолы ники опытных крыс были под-гнуты микроскопическому иссле-анию. При изучении серий ов оперированных яичников опоставлении их с контрольными на различных стадиях беременности удалось выявить каких-либо морфологических изменений в желтых ах, которыми можно было бы объяснить нарушение беременности в левом матки. Не только удаленные от зоны воспаления желтые тела, но и одящиеся в непосредственном контакте с каплями каменноугольной лы оптически не отличимы от нормальных.

Не удалось обнаружить и каких-либо морфологических изменений струк-ы протоплазмы или ядра в развивающихся ооцитах, которыми можно ло бы руководствоваться для оценки жизнеспособности яйца и характера реждающего действия канцерогенного вещества. В зоне воспаления раз-ающиеся среди многочисленных капелек дегтя фолликулы ни по окра-аемости, ни по структуре ооцита и фолликулярного эпителия не отли-тся от фолликулов в контрольных яичниках.

На основании того, что в оперированных и контрольных яичниках коли-во желтых тел почти одинаково (разность статистически недостоверна), но полагать, что каменноугольная смола не препятствует развитию, еванию и овуляции яиц, и, следовательно, в оперированных яичниках ичество атретических фолликулов должно быть примерно таким же, и в контрольных.

В атретических фолликулах контрольных и оперированных яичников ечаются яйца в процессе партеногенетического дробления с дегенера-ными изменениями в них. Хотя количественного подсчета и не произво-сь, можно высказать предположение, что дробление яйцеклетки может уцироваться химическим действием канцерогенного вещества, которое, известно, обладает действием формативного раздражителя. В пользу го предположения говорит наличие картин партеногенетического бления ооцитов первичных фолликулов, находящихся в непосред-енном контакте или близком соседстве с каплями смолы (рис. 1, см. ейку к стр. 93).

Таким образом, введение каменноугольной смолы в яичник крысы вызы-изменения в ооцитах, влекущие за собой нарушение эмбриогенеза, ко-ое выражается в снижении процента имплантации яиц и повышении смерт-ти имплантировавшихся зародышей. Анализ полученных данных пока-ает, что ни случайное проникание смолы в матку, ни механическая вма яичника не могли явиться определяющими факторами патогенеза вленных нарушений развития.

Приведенные факты говорят о том, что причина нарушений нормальног развития эмбрионов лежит в каких-то изменениях самих яйцеклеток, ближ определить которые пока мы не имели возможности. Интересно отметит что нарушения эмбриогенеза проявлялись и в тех случаях, когда между оп рацией и оплодотворением были довольно большие интервалы (свыше 3 дней). Это дает указание на то, что характер изменений, произошедши в ооцитах, не препятствует их длительному существованию, но делает не возможным осуществление эмбриогенеза. При этом эмбриогенез прерывает ся либо на первых его фазах, до имплантации, либо перед началом органо генеза. Таким образом, можно думать, что примененное нами воздействи не нарушая общих жизненных функций яйцеклеток, вызывает нарушени в их тонких морфогенетических механизмах, формирующихся во время пр эмбрионального периода развития. То обстоятельство, что нами не был обнаружены аномалии в развитии эмбрионов, стоит в хорошем соответстви с литературными данными: аналогичные факты получены и с действием н яичник рентгеновских лучей ([11]). По-видимому, структурные и биохимич ские сдвиги в яйце, возникшие под действием внешнего агента (не обнаруж ваемые при обычных методах окраски), либо полностью регулируются, либ делают развитие невозможным.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
30 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. M. Dalcq, A. Seaton-Jones, Bull. cl. sci. Acad. roy. Belg., **35**, 5 sé 500 (1949). [2] A. M. Dalcq, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., **54**, sér. C, № 4, 35 365, 469 (1951). [3] A. M. Dalcq, C. R. Soc. Biol., **147**, № 13-14, 1259, 1261 (1953 [4] A. M. Dalcq, Rev. gén. Sci. pures et appl., **61**, № 1-2, 19 (1954). [5] A. Jones Seaton, Arch. Biol., **61** (3), 291 (1950). [6] A. Jones-Seaton, Biol. Abstr., **2** № 5, ser. B (1951). [7] J. Mulnard, C. R. Soc. Biol., **147**, № 14, 1477 (1953). [8] П. Светлов, Г. Ф. Корсакова, Сборн. Рефлекторные реакции во взаимоотнош ниях материнского организма и плода, Л., 1954. [9] П. Г. Светлов, Г. Ф. Корс кова, Бюлл. эксп. биол. и мед., **1**, 78 (1957). [10] П. Г. Светлов, Ежегодн Инст. эксп. мед., Л., 1958. [11] L. B. Russell, W. L. Russell, Cold Spri Harbor Sympos. Quant. Biol., **19**, 50 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ

ЗНАЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ПОВРЕЖДЕНИЯ ДЛЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ МИОКАРДА У МЛЕКОПИТАЮЩИХ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 I 1959)

Миокард не регенерирует, и при нанесении ожогов, колото-резаных ран, ении инородных тел и экспериментальных и спонтанных инфарктах рослых млекопитающих и человека раны рубцуются ([1,3,8-11]). Однако электродиатермокоагуляции в очаге повреждения миокарда у взрослых могут регенерировать участки мышц, а при обработке животных гидро-тами и экстрактами, приготовленными из сердца крыс, весь очаг по-ждения заполняется новообразованными мышцами, что сопровождается мализацией электрокардиограммы ([2,4]). В настоящей статье сообщаются льтаты наших опытов по выяснению значения характера повреждения заживления миокарда у млекопитающих.

Всего было прооперировано 93 животных, осталось для учета 66: 55 слых белых крыс весом 250—400 г, 8 взрослых кроликов породы «Шин-ла» весом 2,5—3,0 кг, 3 котенка в возрасте 3 —6 недель *. Операции про-лись в условиях асептики, животным давали уретановый наркоз. К серк крыс и котят подходили рассекая четвертое межреберье и перикард, ием животным делали искусственное дыхание при помощи трахеотомии парата для искусственного дыхания. У кроликов разрезали по средней ии грудину и перикард. Ожог наносили докрасна раскаленным платино-электротермокаутером на передней стенке левого желудочка, причем ух сериях опыта животных дополнительно обрабатывали гидролизатом ежим белковым экстрактом, приготовленным по нашей прежней мето-([4]). Лигатуру накладывали у основания левой нисходящей венечной рии. Отсос производили прикладывая к передней стенке левого желу-а наконечник (диаметром 6 мм) от вакуумного аппарата с остаточным ением 50 мм ртутного столба, причем предварительно в этом месте кард повреждали при помощи электродиатермокоагуляции, в результате в стенке сердца возникал конический участок коагулированных тканей етром и глубиной около 5 мм, вершиной обращенный к эндокарду. альные срезы толщиной 8 μ окрашивали гематоксилин-эозином и по Гизону.

Опыт с ожогом. Всего было прооперировано 30 крыс, по каждой серии. К концу опыта осталось 26 крыс. Материал фиксировали в 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 60 и 120 дней после операции.

В I серии опытов, с простым ожогом для учета осталось всего 9 крыс. Через сутки после операции в миокарде образуется глубокий раневой ал, заполненный экссудатом, нитями фибрина, эритроцитами и частично оцитами, которые концентрируются главным образом в прилежащих налу тканях. Мышечные волокна вблизи канала сильно термически по-ждены и некротизируются: ядра в них раздуваются или пикнотизируются

* В выполнении экспериментальной части настоящей работы участвовали Н. А. За-а и Л. В. Ахабадзе; биопрепараты приготовляла В. Л. Мантьева.

и исчезают, исчезает также поперечная и продольная исчерченность, сар
коплазма становится гомогенной и плохо окрашивается, мышечные волокна
отечны, раздвинуты экссудатом. В ближайшие дни полинуклеары сменя
ются лимфоцитами и полибластами, мышечные волокна продолжают некро
тизироваться и фрагментироваться, соединительная ткань обрастает кра
раны и созревает. Рана обрастает коллагеновыми волокнами, сморщивается
и образует складки. Окружающие сосуды расширены и переполнены кровью
К 20 дню после операции происходит дальнейший распад отмирающих мыш
на глыбки и фрагменты и развитие плотного соединительнотканного рубца
который через 30—60 дней после операции созревает и уплотняется. Мышц
не регенерируют. Культи мышечных волокон обрастают рубцовой тканью
наружная часть которой имеет альвеолярное строение и содержит помим
кровеносных сосудов фагоциты с гемосидерином, эпителиоидные и гигант
ские клетки. В плотной внутренней части рубца имеется много «миоцитов» ([1])
Очаг повреждения сглаживается и образует ямку, окаймленную плотны
рубцом и альвеолярной тканью (рис. 1).

Во II серии опытов после нанесения ожога животных обрабатывали эк
трактом, а в III серии — гидролизатом сердца крысы. Такая обработк
в опытах с диатермокоагуляцией ([4]) приводила при наличии в очаге повреж
дения коагулированных мышц к регенерации последних, а в данных опы
тах с ожогом и полным уничтожением участка мышц — неизменно к руб
цеванию раны, мышцы не регенерировали. Культи мышечных волоко
дедифференцировались, и позднее возле старых толстых могли даже воз
никнуть тонкие новообразованные мышечные отростки и волокна, но оча
повреждения оставался затянутым рубцом.

Опыт с лигатурой. Из 39 крыс при операции погибла 21, а и
5 котят 2. Оставшиеся 18 крыс жили 15, 20, 35 и 45 мин.; $4^1/_2$, $5^1/_2$, 24, 2
36 час., 3, 11, 63, 129, 143, 199 и 200 дней после операции, а оставшиеся 3 ко
тенка жили 2 часа, 4 и 60 дней после операции. Макроскопически у всех кры
в первые дни после операции в области левого желудочка обнаруживаются
большие геморрагические инфаркты (рис. 2*а*). Позднее инфаркты бледнеют
и эпикард покрывается беловатой рубцовой соединительной тканью. На позд
них сроках сердце дрябло, а стенка левого желудочка истончена. Микроскоп
ческое исследование показало, что в первые сутки после операции в пораже
ной области миокарда возникают явления ишемии и геморрагии: прилежащ
к лигатуре участки мышц бледнеют, неравномерно и плохо окрашиваются
а более отдаленные участки переполнены кровью, капилляры и более кру
ные сосуды сильно расширены, мышцы гиперхроматичны. Возле лигатур
и на поверхности инфаркта мышечные волокна изменяются раньше други
Они очень бледны, плохо окрашиваются, разволокняются, вакуолизируются
утрачивают поперечную исчерченность и начинают распадаться на фра
менты; часть их ядер бледнеет и исчезает, часть сильно раздувается, некот
рые изменяются менее значительно; клетки межмышечной соединительно
ткани изменяются меньше, чем мышечные волокна, хорошо окрашиваются
и сохраняют жизнеспособный вид; между мышечными волокнами находит
много выщелоченных эритроцитов и немного лейкоцитов (рис. 2*б*). Чер
36—72 часа после операции продолжается фрагментация и распад мышечны
волокон в области инфаркта и происходит лейкоцитарная инфильтраци
а волокна более глубоких слоев мышц приобретают характерную извил
стость (рис. 2*в*), что, вероятно, связано с резким изменением функц
сердца. При инфильтрации первыми появляются сегментированные лей
циты, приблизительно через 2—3 суток после операции они распадаются
и на их месте появляется масса лимфоцитов и полибластов. При распа
лейкоцитов из фрагментов их ядер образуются хроматиновые шары, увели
вающиеся в объеме и превращающиеся в лимфоцитоидные клетки (рис. 2
плотное и круглое ядро которых затем становится пузырьковидным и
клетки превращаются в полибласты. Подобное превращение лейкоцитов в ли
фоциты и полибласты было описано в опытах на культурах ткани вне ор

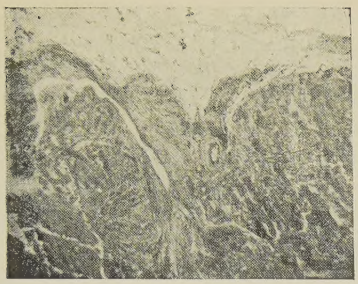


Рис. 1

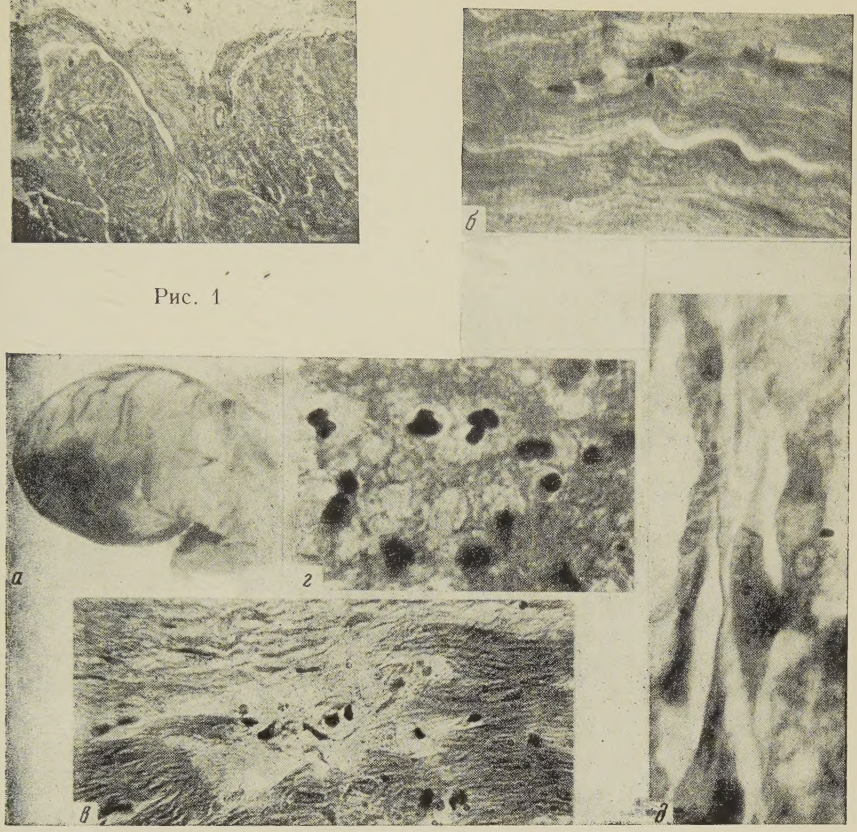


Рис. 2

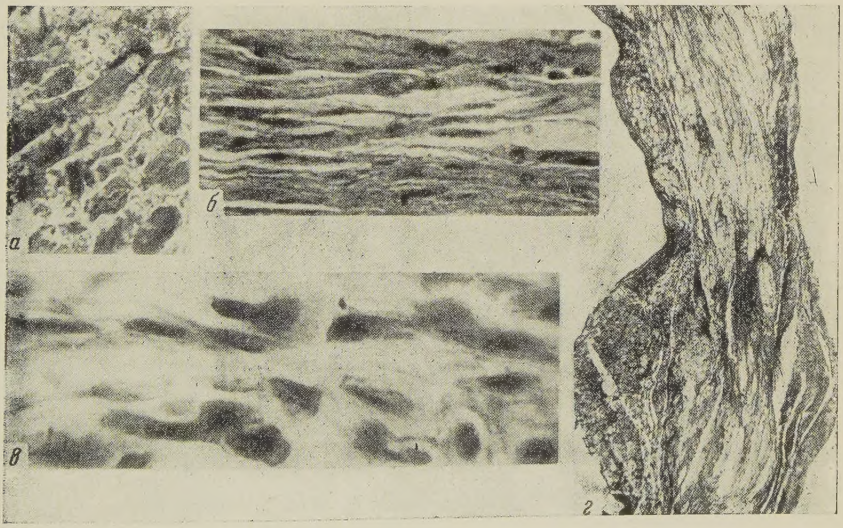


Рис. 3

([6]). При дегенерации миокарда погибает только часть мышечных другая же сохраняет жизнеспособность и вместе с клетками местной нительной ткани переживает и принимает участие в образовании вой ткани, что соответствует литературным данным ([7], [12]). При ат- более глубоких слоев мышц ясно видно, как многие мышечные во- на 3—11 дни после операции превращаются в полые сарколеммные чки, содержащие вполне жизнеспособные хорошо структурированные с окружающей их цитоплазмой, окрашивающиеся как соединительная , причем часть этих клеток миогенного происхождения, обособляется спадающихся мышечных волокон (рис. 2*д*). Уже через 3 дня после опе- соединительная ткань начинает разрастаться на поверхности инфар- анного участка сердца, замещая погибшие и атрофирующиеся мышеч- олокна. Через 10 дней происходит полное рассасывание остатков не- зированных мышц и образование густой сети кровеносных сосудов, полненных кровью и пронизывающих мощный слой еще незрелой со- тельной ткани, охватывающей бледно окрашенные, но сохранившие ечную и продольную исчерченность культи мышечных волокон. Со- вшиеся мышечные волокна в пораженной области продолжают атро- ваться и прорастать соединительной тканью, причем из них продол- высвобождаться клетки, участвующие в образовании рубца. Участие к миогенного происхождения в образовании грануляций и рубца было описано в опытах с введением в миокард инородных тел ([1],[11]). Через ей после операции развиваются коллагеновые волокна и далее до 200 дня сходит созревание рубца, который на поздних сроках гиалинизируется, отграничивается от мышц и содержит сжатые и замурованные клетки ровки гемосидерина. Мышечные волокна не регенерируют, и элек- рдиограмма показывает характерную рубцовую фазу. В опытах с ли- ой типичных «миоцитов» обнаруживается значительно меньше, чем ытах с ожогом и отсосом.

п ы т с о т с о с о м. Сильный вакуумный отсос резко стимулирует ерацию кожи у человека ([5]). Мы производили отсос после электродиа- коагуляции миокарда у крыс в течение 12, у кроликов 25—30 мин. после операции осталось для учета 11 крыс и 8 кроликов. Крысы забиты через 1, 2, 3, 5, 14, 35, 50 и 53 дня, а кролики сразу после об- тки и через 1, 2, 13, 23, 31, 45 и 62 дня после операции. Процесс зажив- я поврежденного миокарда протекал сходно у крыс и кроликов. Сразу е операции в обработанной стенке миокарда происходит массовое раз- ение кровеносных сосудов, обильное пропитывание тканей свежей ью, образование обширных геморрагических очагов и распад мышеч- волокон на мелкие фрагменты, не сохраняющие или сохраняющие жизне- обные ядра (рис. 3*а*). Явления стаза и инфильтрации тканей эритро- ми, а затем лейкоцитами и полибластами длятся 13—23 дня после опера- и дольше. Очаг коагулированных тканей, инфильтрированных кровью, воряется в первые дни после операции и замещается кровью и соеди- льной тканью. Окружающие его живые мышцы также быстро разру- тся и замещаются соединительной тканью. В других местах значительные тки мышечных волокон образуют единую синцитиальную ткань, в ко- й мышечные волокна утрачивают поперечную и продольную исчерчен- ь и содержат множество живых мышечных ядер, фибробластов и поли- тов. В местах давления отсасывающего наконечника мышечные волокна фируются уже через 2 дня после операции и превращаются в полые сар- ммные трубочки, содержащие измененные мышечные ядра миоцитар- типа или настоящие миоциты (рис. 3*б*). При атрофии большая часть очных элементов поврежденных мышечных волокон не погибает, евращается, причем из них высвобождается множество вполне жизне- обных ядер с окружающей их цитоплазмой. Эти клетки, миогенного исхождения, становятся неотличимыми от клеток соединительной ткани, ясно выражено на 13—14 дни после операции (рис. 3*в*) и позднее. В это

время в очаге повреждения новообразуется множество кровеносных сосуд Через 20—35 дней после операции атрофия мышечных волокон прогр сирует, стенка сердца истончается в 3—4 раза и фиброз охватывает не то ко эпи-, но и эндокардиальную ее стороны (рис. 3*г*). Атрофия мышц, фибр и истончение стенки сердца прогрессируют до 60 дней после операци Развивается интерстициальный миокардит.

В процессе заживления миокарда после его повреждения ожогом, л гатурой и отсосом наблюдаются некоторые общие черты: отек; инфильтр ция тканей эритроцитами и лейкоцитами; пролиферация клеток соедин тельной ткани в основном амитотическим путем; распад полинуклеар и превращение фрагментов их ядер в лимфоциты и полибласты; гибел дегенерация и атрофия поврежденных мышечных волокон; превращен атрофирующихся мышечных волокон в клетки, участвующие в образов нии грануляций и рубца; отсутствие регенерации мышечных волокон; з мещение распавшихся мышц быстро развивающейся соединительной ткань основные этапы созревания и развития рубца. Быстрое заживление повре денного миокарда обеспечивается тем, что в образовании грануляций и ру ца участвуют: 1) клетки гематогенного происхождения (полинуклеар лимфоциты, полибласты); 2) пережившие клетки местной соединительн ткани и 3) пережившие миогенные клетки.

Однако каждый вид повреждения вызывает в миокарде свои особые и менения. Ожог приводит к мгновенному местному, очаговому уничтожени участка миокарда, образованию множества миоцитов и относительно огр ниченному участию миогенных элементов в образовании грануляций и ру цевании раны. Наложение лигатуры на ветви венечных артерий привод к нарушению питания, аноксии и постепенному образованию разлито инфаркта, ишемии и геморрагии; возникновению обширного очага некро и дегенерации; значительному по объему превращению атрофирующих мышечных волокон в грануляционную и рубцовую ткань; ограниченном образованию клеток миоцитарного типа. Отсос вызывает острое, быстр и сильное разрушение множества кровеносных сосудов и мышечных вол кон; сильнейшую и на длительное время растянутую инфильтрацию разр шающегося миокарда эритроцитами, а также лейкоцитами, лимфоцита и полибластами; быстрый лизис разрушенных мышц; быструю атрофи мышц, фиброз, истончение стенки сердца и интерстициальный миокарди массовое образование клеток миогенного происхождения из разруша щихся мышц с множеством миоцитов, которые активно участвуют в обр зовании грануляций и рубца.

Все три рода повреждения, как и нанесение резано-колотых ран, пр водят к образованию рубца и отсутствию регенерации мышечных волоко в то время как электродиатермокоагуляция создает условия для регенер ции мышц внутри очага повреждения миокарда.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Аничков, О воспалительных изменениях миокарда, Дисс., СПб., 191 [2] Л. В. Ахабадзе, ДАН, **119**, № 6 (1958). [3] М. И. Гессе, Э. Р. Гесс Новый хирург. арх., **6**, кн. 1 (1924). [4] Л. В. Полежаев, Л. В. Ахабадз Н. А. Захарова, В. Л. Мантьева, ДАН, **119**, 1039 (195 [5] А. А. Сафронов, Хирургия, № 3, 76 (1957). [6] М. Эсслова, Чехосл. био **4**, 146 (1955). [7] H. G. Barrie, P. G. Urback, Canad. Med. Assoc. J., **77**, 100 (195 [8] H. T. Karsner, J. E. Dwyer, J. Med. Res., 34, 21 (1916). [9] G. K. Mallor P. D. White, J. Salcedo-Salgar, Am. Heart J., **18**, 647 (1939). [10] T. Ma tinotti, Giorn. del. Ac. Med. Torino, № 7 (1888). [11] W. Oppel, Virch. Arc **164**, 406 (1901). [12] A. E. Smith, Univ. Penn., M. Bull., **17**, 227 (1905).